



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 42, номер 4, 2023

Строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия

Голяк Ил.С., Анфимов Д.Р., Винтайкин И.Б., Голяк Иг.С., Дроздов М.С., Морозов А.Н.,
Светличный С.И., Табалин С.Е., Тимашова Л.Н., Фуфурин И.Л.

Мониторинг парниковых газов в открытой атмосфере методом фурье-спектроскопии 3

Авилова М.М., Золотарёва Н.В., Попова О.В.

Молекулярное моделирование взаимодействия кластера хромсодержащего
полиакрилонитрила с газами-поллютантами 12

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Давтян А.Г., Манукян З.О., Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С.

Исследование поверхности потенциальной энергии реакционных систем $H + O + C_2H_4$ 20

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

Ударное уширение спектральных линий при медленных атомных столкновениях 31

Горение, взрыв и ударные волны

Егоров А.Г., Тизилев А.С.

Влияние газодисперсных параметров потока аэрозвеси на скорость
распространения пламени 47

Козлов П.В., Кусов А.Л., Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Левашов В.Ю., Герасимов Г.Я.

Излучение аргона за фронтом сильной ударной волны: эксперимент и прямое
статистическое моделирование методом Монте-Карло 57

Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Козлов П.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю.

Определение электронной температуры ударно-нагретого воздуха по интенсивности
излучения атомных линий 64

Химическая физика атмосферных явлений

Бахметьева Н.В., Григорьев Г.И., Калинина Е.Е.

Распространение в атмосфере импульсов акустико-гравитационных волн
и прохождение их через слои с заданным распределением температуры 73

Еганов А.А., Кардонский Д.А., Сулименков И.В., Козловский В.И., Апарина Е.В., Зеленов В.В.

Твердые продукты захвата NO_2 и O_3 на покрытии из метановой сажи 81

Ларин И.К., Белякова Т.И., Мессинева Н.А., Трофимова Е.М.

Реакция сероводорода с атомарным хлором в области температур 273–366 К 89

СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 681.785.574

МОНИТОРИНГ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ В ОТКРЫТОЙ АТМОСФЕРЕ
МЕТОДОМ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2023 г. Ил. С. Голяк^{1,2*}, Д. Р. Анфимов^{1,2}, И. Б. Винтайкин^{1,2}, Иг. С. Голяк^{1,2}, М. С. Дроздов³,
А. Н. Морозов^{1,2}, С. И. Светличный³, С. Е. Табалин^{1,2}, Л. Н. Тимашова¹, И. Л. Фуфурин^{1,2}

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

²Центр прикладной физики Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана,
Москва, Россия

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: iliyagol@mail.ru

Поступила в редакцию 06.09.2022;

после доработки 11.10.2022;

принята в печать 20.10.2022

Появление в атмосфере избыточной концентрации парниковых газов, которые, накапливаясь в ней, поглощают тепловое излучение Земли и частично возвращают его на земную поверхность, приводит к стремительному росту глобальной средней температуры воздуха и, как следствие, изменению климата. К парниковым относятся газы с высокой прозрачностью в видимом диапазоне и активным поглощением в тепловом инфракрасном диапазоне. В настоящей работе предложена новая методика регистрации спектров парниковых газов CO_2 и CH_4 . Представлен макет, разработанный на базе динамического фурье-спектрометра, который регистрировал спектры ИК-поглощения в диапазоне длин волн 1.0–1.7 мкм со спектральным разрешением 10 см^{-1} . Проведена долговременная запись коэффициента пропускания атмосферы в условиях городской застройки. По полученным данным осуществлялся контроль интегральной и объемной концентраций CO_2 и CH_4 . Показано, что поведение временных зависимостей объемных концентраций углекислого газа и метана хорошо отражает степень загруженности дорог. Уменьшение объемной концентрации в вечернее время объясняется увеличением оптической трассы и дополнительным захватом массы воздуха, находящегося за пределами области интенсивного движения.

Ключевые слова: динамический фурье-спектрометр, спектры ИК-поглощения, диоксид углерода, метан, парниковые газы.

DOI: 10.31857/S0207401X23040088, **EDN:** MWUOKF

1. ВВЕДЕНИЕ

Глобальное потепление является актуальной проблемой, и с каждым годом внимание к ней неуклонно растет [1]. В первую очередь это обусловлено антропогенными выбросами парниковых газов в атмосферу [2–6]: диоксида углерода и метана. Постоянное увеличение концентраций CO_2 и CH_4 в атмосфере отмечено глобальной сетью наземных локальных измерений [7], которые позволяют отслеживать масштабные изменения концентраций парниковых газов, а также строить прогнозы. Однако для количественной оценки отдельных источников и поглотителей парниковых газов требуются непосредственные измерения в региональных [8], городских [9], сельскохозяйственных [10] и промышленных [11] средах, расположенных рядом с ними.

Так, в работе [12] показано, что двухкилометровая сеть локальных датчиков в районе залива Сан-Франциско способна оценить концентрацию вблизи источников CO_2 с 5%-ной точностью. Авторы работы [13] применили сеть из пяти мобильных датчиков CO_2 в городском районе Ванкувера в сочетании с аэродинамической моделью для расчета потоков диоксида углерода. Такие измерения чувствительны к локальной среде и способны отражать средние концентрации эмиссии CO_2 . Измерения спектра оптического поглощения на открытой трассе (ОТ) между источником света и измерительным прибором обеспечивают пространственно-усредненные концентрации газов.

Пространственное усреднение является эффективным при объединении результатов измерений и моделей для определения локализованных источников и поглотителей парниковых га-

зов. Однако существует проблема определения точности усредненных по пространству концентраций следовых газов. Хорошо зарекомендовавшим себя методом исследования поверхности приземного слоя (без учета спутниковых данных) является дифференциальная спектроскопия оптического поглощения (differential optical absorption spectroscopy, DOAS), где наряду с ультрафиолетовым (УФ) и видимым спектральными диапазонами [14] используется фурье-спектроскопия с открытым трактом (open path Fourier transform spectroscopy, OP-FTS) в средней инфракрасной (ИК) области [13, 15–20]. При использовании метода DOAS по трассе протяженностью несколько километров линии поглощения для точных измерений CO_2 , CH_4 и других парниковых газов недоступны в УФ- и видимом диапазонах спектра. В тоже время эти линии присутствуют в среднем ИК-диапазоне спектра, однако их число определяется спектром широкополосного источника (например, таким как глобар, имеющим низкую яркость). Это обстоятельство ограничивает протяженность трассы во время измерения несколькими сотнями метров.

Интерес к ближней ИК-области (near-infrared, NIR) спектра возник в связи с тем, что этот диапазон содержит колебательно-вращательные линии поглощения молекул парниковых газов CO_2 , CH_4 , N_2O , O_3 и CO [21]. Для экспериментов в данном диапазоне могут применяться широкополосные источники излучения (галогеновая лампа, ИК-прожекторы со сферическим рефлектором и др.), обеспечивающие хорошую коллимацию луча на километровых трассах. В последнее время в системах DOAS ближнего ИК-диапазона стали применяться широкополосные лазерные источники [22, 23]. В работах [24, 25] впервые применили частотную гребенчатую спектроскопию для измерения CO_2 и CH_4 в ближнем ИК-диапазоне на трассе протяженностью 2 км. В совокупности эти методы позволили достичь сходимости измерений на уровне 1 ppm для CO_2 по сравнению с локальными измерениями.

Другие разработки используют перестраиваемые диодные лазерные системы (tunable diode laser, TDL) [26–28] и лазерные анализаторы с открытым трактом (Boreal Laser Inc., Canada). Однако системы TDL, как правило, применимы только к одному целевому газу.

Быстрое развитие общей сети наблюдений за углеродными столбами [29] показало, что ближний ИК-диапазон с наземным фурье-спектрометром и Солнцем в качестве источника излучения подходит для высокоточных и воспроизводимых (с точностью $<0.2\%$) измерений содержания CO_2 , CH_4 , N_2O и других остаточных газов. В работах [30, 31] применялись одновременно сканирующий абсорбционный спектрометр [32] для кар-

тографии атмосферы и спутник [33] для наблюдения за парниковыми газами. В работе [17] была проведена оценка эффективности фурье-спектрометров в средней ИК-области и получена точность, составляющая несколько процентов без калибровки по стандартам.

Цель данного исследования – измерение спектров парниковых газов с помощью фурье-спектрометра, работающего в ближнем ИК-диапазоне (1.0–1.7 мкм) в активном и пассивном режимах. Активный режим предполагал применение ИК-подсветки для исследования углеродной эмиссии карбонового полигона, а пассивный – работу по отраженному солнечному излучению, что является особенно актуальным для систем космического базирования. По полученным спектрам осуществляли расчет интегральной и объемной концентраций CO_2 и CH_4 .

2. ОПТИЧЕСКАЯ СХЕМА ДИНАМИЧЕСКОГО ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРА

Традиционно регистрация спектров ИК-поглощения осуществляется с применением дифракционных спектрометров [34], статических фурье-спектрометров [35–37] или динамических фурье-спектрометров (ДФС) [38–40]. Однако ДФС имеют наилучшее спектральное разрешение, большую светосилу и позволяют работать в широком спектральном диапазоне [38], поэтому в данной работе для регистрации спектров поглощения парниковых газов была разработана система, построенная на основе ДФС [38]. Конструкция макета ДФС представлена на рис. 1, а его оптическая схема приведена на рис. 2.

Преимущество данного спектрометра заключается в использовании уголковых отражателей 4 и 5 с апертурой 36 мм и угловым отклонением 1 угл.с (см. рис. 2) в качестве зеркал основного канала. Их применение в макете ДФС обеспечивает надежность и стабильность работы [41], поскольку падающий на них пучок света остается параллельным отраженному пучку даже при значительных наклонах ретроотражателя. Для обеспечения устойчивости макета ДФС к внешним механическим воздействиям один уголковый отражатель установлен на подвижном параллелограмме. Смещение зеркала интерферометра в одну сторону составляет около 4 мм.

Процесс формирования сигнала основного канала [42] выглядит следующим образом. Регистрируемое излучение формируется на входе интерферометра с помощью телескопа 1, 2 и делится на светоделителе 3 на два когерентных потока: отраженный и прошедший. Отраженный поток падает на неподвижный уголковый отражатель 4, отражается от него и идет в строго обратном направлении, проходит через светоделитель 3 и на-

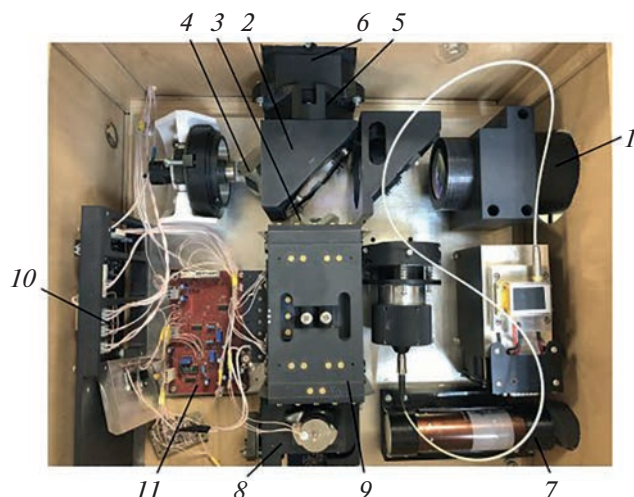


Рис. 1. Конструкция макета ДФС: 1 – входной объектив; 2 – светоделитель; 3, 4 – уголкового отражатели; 5 – фокусирующий объектив; 6 – приемник излучения основного канала; 7 – He–Ne лазер, 632 нм; 8 – референтный канал; 9 – параллелограмм; 10 – плата питания; 11 – плата управления линейным приводом.

правляется посредством фокусирующего объектива 7 на приемник излучения 8. Прошедший через светоделитель 3 поток отражается от подвижного уголкового отражателя 5 и, вторично отражаясь от светоделителя 3, также направляется посредством фокусирующего объектива 7 на приемник 8.

Светоделитель 3 состоит из двух пластин: светоделительной и компенсационной. Пластины выполнены из материала К8 (Крон, ГОСТ 3514-94). На поверхности светоделительной пластины нанесено диэлектрическое покрытие, которое обеспечивает работу спектрометра в диапазоне 1.0–1.7 мкм. Перед фокусирующим объективом 7 установлены длинноволновые фильтры 6, предназначенные для отсеивания излучения с длиной волны менее 1 мкм.

С обратной стороны основного канала расположен интерферометр референтного канала, применяемый для измерения абсолютного значения разности оптического хода между зеркалами интерферометра и управления регистрацией ФПУ. В качестве опорного источника монохроматического излучения использован He–Ne-лазер ($\lambda = 632$ нм). За счет применения в референтном канале дополнительной системы, состоящей из диэдра 11 и плоского зеркала 12, удается увеличить измеряемую разность хода в два раза и провести ее измерения с шагом $\lambda/4$, что в дальнейшем приводит к увеличению точности частоты дискретизации [32].

Для регистрации ИК-излучения использовали InGaAs-приемник с активной областью 2 мм, который предназначен для работы в ближнем ИК-

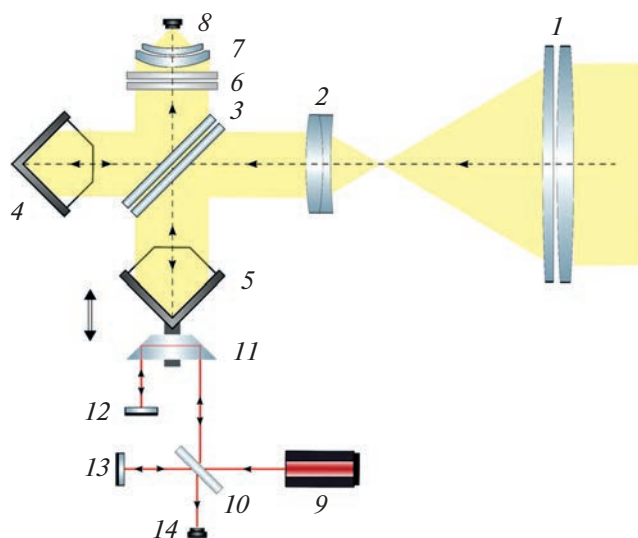


Рис. 2. Оптическая схема макета ДФС: 1, 2 – входной объектив; 3 – светоделитель; 4, 5 – уголкового отражатели; 6 – длинноволновые фильтры; 7 – фокусирующий объектив; 8 – приемник излучения основного канала; 9 – He–Ne лазер, 632 нм; 10 – светоделитель референтного канала; 11 – диэдр; 12, 13 – плоские зеркала; 14 – приемник референтного канала.

диапазоне. Технические характеристики приемника приведены в табл. 1. Верхняя граница спектральной чувствительности приемника определяет границу рабочего диапазона спектрометра и отвечает длине волны, равной 1.7 мкм.

В разработанном макете фурье-спектрометра на фотоприемном устройстве регистрируются двухсторонние интерферограммы с количеством отсчетов, равным 32000. Такая длина интерферограмм обеспечивает спектральное разрешение ~ 2 см⁻¹ [31] при восстановлении спектров ИК-поглощения [30]. Технические характеристики макета ДФС приведены в табл. 2.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью созданного макета проведены эксперименты по регистрации линий поглощения парниковых газов в атмосфере Земли и монито-

Таблица 1. Технические характеристики приемника

Характеристика	Значение
Материал фоточувствительного элемента	InGaAs
Спектральный диапазон, мкм	0.5–1.7
Диаметр элемента, мм	2
Число элементов	1
Эквивалентная мощность шума, Вт/Гц ^{1/2}	$1.7 \cdot 10^{-15}$
Обнаруживающая способность, см ⁻¹ ·Гц ^{1/2} /Вт	$1.0 \cdot 10^{14}$

Таблица 2. Технические характеристики макета ДФС

Характеристика	Значение
Спектральный диапазон, мкм	1.0–1.7
Спектральное разрешение, см ⁻¹	10
Угловое поле зрения, град	4
Входная апертура, мм	100
Кратность входной системы	4

Таблица 3. Линии поглощения атмосферных газов в видимом и ближнем ИК-диапазоне

Атмосферные газы	Центральная длина волны, мкм
CO ₂	1.40, 1.60, 2.00, 2.70, 4.30
O ₂	0.63, 0.69, 0.76, 1.06, 1.27, 1.58
N ₂ O	2.87, 4.06, 4.50
CH ₄	1.66, 2.20, 3.30
CO	2.34, 4.67

ринг динамики их концентраций. Измерения проводили как в пассивном, так и в активном режимах. В пассивном режиме источником излучения является Солнце, и анализируется степень поглощения излучения газами в атмосфере в выбранном спектральном диапазоне (см. рис. 3а). Для измерений в активном режиме используется источник ИК-излучения, который располагается на трассе (см. рис. 3б).

В ходе экспериментов в пассивном режиме были получены спектры пропускания атмосферы в интервале волновых чисел 5880–10000 см⁻¹, что соответствует диапазону длин волн 1.0–1.7 мкм. Согласно модельным и справочным данным [43, 44], в указанном спектральном диапазоне работы

макета ДФС присутствуют полосы поглощения CO₂, CH₄ и O₂. Данные о полосах поглощения атмосферных газов в видимом и ближнем ИК-диапазонах приведены в табл. 3. Из этой таблицы видно, что в диапазоне длин волн 1.0–1.7 мкм присутствуют: линии поглощения CO₂ в области длины волны $\lambda = 1.6$ мкм, линии поглощения CH₄ в области $\lambda = 1.66$ мкм и O₂ в области $\lambda = 1.27$ мкм. Поскольку концентрация молекулярного кислорода в нижней атмосфере неизменна, то учитывая данные об интенсивности линии поглощения O₂ можно создать алгоритм, рассчитывающий абсолютную концентрацию газов CO₂ и CH₄.

Эксперименты проводили в городских условиях недалеко от загруженных дорог. Макет ДФС был ориентирован в направлении открытой террасы под небольшим углом к горизонту (около 20 град). Внешний вид макета ДФС показан на рис. 4. Время регистрации одного спектра с учетом обработки составляло 4 с.

На рис. 5а приведен график спектрального коэффициента пропускания атмосферы, где по оси ординат отложен спектральный коэффициент пропускания T , а по оси абсцисс — волновое число ν (см⁻¹). Отдельно представлены спектры поглощения газов CO₂, CH₄ и O₂. Спектр получен посредством усреднения результатов по 15 интерферограммам, что отвечает общему времени регистрации, равному 1 мин. Рассчитанное значение отношения сигнал/шум для данного спектра составляет величину 4110. Для одной интерферограммы отношение сигнал/шум в спектре равняется 1220.

Для подтверждения корректности процедур измерения и восстановления спектров ИК-поглощения, зарегистрированных с помощью экспериментального макета, проведено сравнение полученных нормированных данных с модельными.

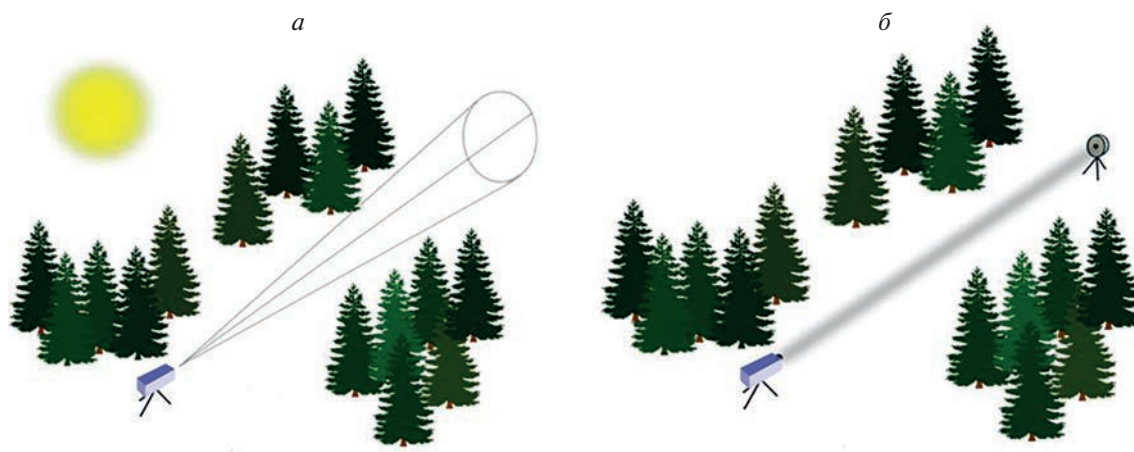


Рис. 3. Методика регистрации ИК-спектров парниковых газов: а — в пассивном режиме, б — в активном режиме.

ми ИК-спектрами из базы данных HITRAN [45], где спектральное разрешение составляет 0.25 см^{-1} (см. рис. 6).

Модельный и зарегистрированный спектры поглощения O_2 приведены на рис. 6а. Из рисунка следует, что за счет недостаточного спектрального разрешения макета ДФС на экспериментальных спектрах линии, соответствующие колебательно-вращательным переходам не видны. Однако оба спектра имеют схожую форму, и положения минимумов полос практически совпадают. Таким образом, основная линия поглощения O_2 , отвечающая волновому числу $\nu = 7880 \text{ см}^{-1}$, ярко выражена как в экспериментальном, так и в модельном спектрах. Полученное значение спектральной ширины линий составляет $\delta\nu = 10 \text{ см}^{-1}$, что связано с большим входным угловым полем телескопической системы макета ДФС, равным 4 град. В дальнейшем для получения спектрального разрешения, близкого к расчетному ($\delta\nu = 2 \text{ см}^{-1}$), предполагается уменьшить угол обзора до 0.5–1.0 град за счет установки диафрагмы в телескопической системе.

На рис. 6б представлены модельный и экспериментальный спектры поглощения CO_2 . Общая форма и положение максимумов поглощения здесь также совпадают. Так, например, в экспериментальном спектре присутствуют линии поглощения при частотах 6250 и 6350 см^{-1} , положение которых совпадает с положением линий поглощения в модельном спектре. Линии, соответствующие колебательно-вращательным переходам молекулы CO_2 также в экспериментальном спектре не разрешены, поскольку спектральная ширина основных линий составляет $\delta\nu = 10 \text{ см}^{-1}$.

Долговременный мониторинг содержания CO_2 и CH_4 в атмосфере осуществляли первоначально в пассивном режиме. Для этого 15 сентября 2022 г. проводилась долговременная запись спектров в течение 7 ч в выбранном направлении. По измеренным спектрам осуществляли расчет интегральной и объемной концентраций. Интегральная концентрация CO_2 и CH_4 определялась глубиной линий поглощения в спектре. Временные зависимости интегральных концентраций CO_2 , CH_4 и O_2 представлены на рис. 7. Отметим, что рост интегральных концентраций в вечернее время связан с увеличением протяженности оптической трассы в атмосфере за счет уменьшения угла возвышения солнца.

Значения объемных концентраций газов CO_2 и CH_4 рассчитаны по интегральным концентрациям с учетом нормировки на интенсивность линии O_2 . На рис. 8 представлены временные зависимости объемных концентраций углекислого газа и метана. Видно, что начиная с 13 ч наблюдается рост концентраций CO_2 и CH_4 , которые достига-



Рис. 4. Внешний вид макета ДФС.

ют максимума в 14 ч. Далее имеет место плавное уменьшение концентраций до локального минимума в 15 ч и их дальнейший рост к 16 ч. Такое поведение хорошо отражает степень загруженности дорог в этот день. Уменьшение объемной концентрации в вечернее время объясняется увеличением протяженности оптической трассы и дополнительным захватом массы воздуха, находящегося за пределами области интенсивного движения.

Кроме того, на разработанном макете ДФС проведены эксперименты по регистрации спектров ИК-поглощения парниковых газов в активном режиме. В качестве излучателя в данном случае использовали ИК-прожектор (см. рис. 3б), работающий в спектральном диапазоне $1.0\text{--}2.4 \text{ мкм}$. Спектрометр размещали в прямой видимости от ИК-прожектора на расстоянии около 400 м. Регистрацию спектра поглощения атмосферы проводили в ночное время суток.

График спектрального коэффициента пропускания атмосферы $T(\nu)$ показан на рис. 9. В экспериментальном спектре присутствуют две слабые линии поглощения CO_2 , соответствующие частотам 6250 и 6350 см^{-1} . Также наблюдается линия поглощения O_2 при частоте $\nu = 7880 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 5). При такой слабой интенсивности линий стано-

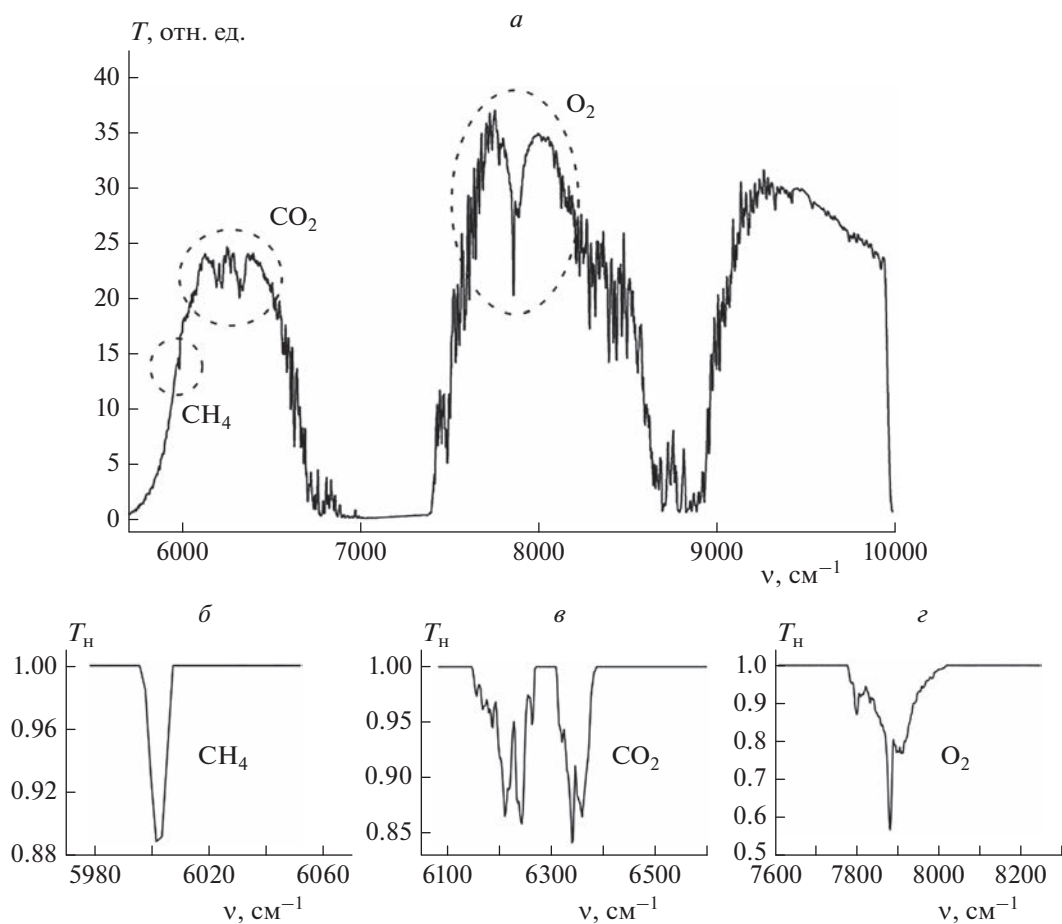


Рис. 5. Спектр поглощения атмосферы, зарегистрированный в пассивном режиме: *a* — общий спектральный коэффициент пропускания $T(\nu)$. Штриховыми линиями выделены полосы поглощения молекул CH_4 , CO_2 и O_2 . *б* — нормированный спектральный коэффициент пропускания $T_n(\nu)$ для молекулы CH_4 ; *в* — для CO_2 ; *з* — для O_2 .

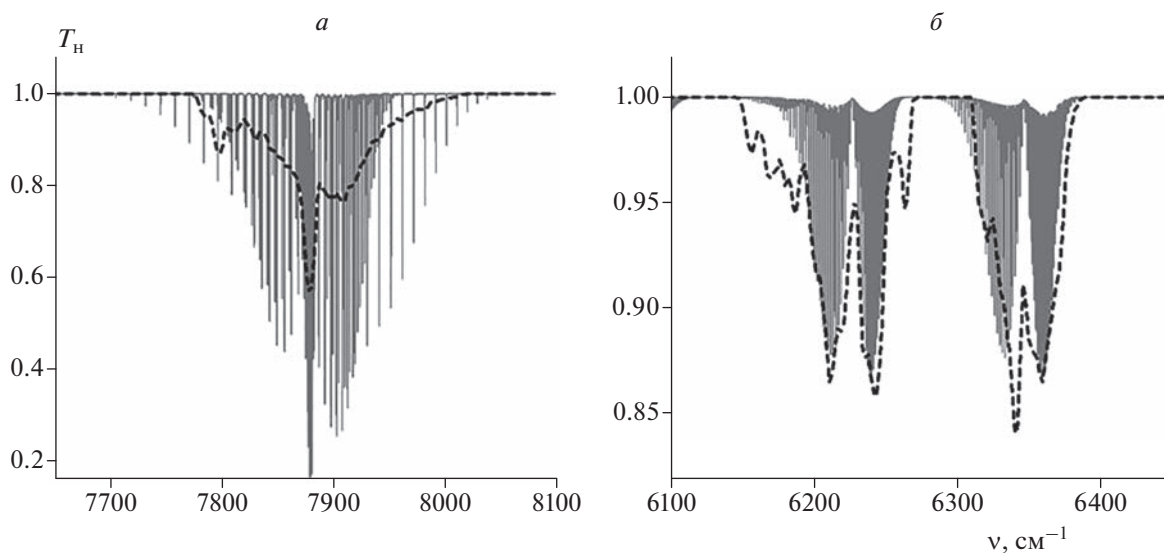


Рис. 6. Сравнение экспериментальных и модельных ИК-спектров поглощения: *a* — для молекулы O_2 ; *б* — для молекулы CO_2 . Штриховые линии отвечают спектру, зарегистрированному на макете со спектральным разрешением 10 cm^{-1} ; сплошные линии — модельным спектрам из базы данных HITRAN [45] со спектральным разрешением 0.25 cm^{-1} .

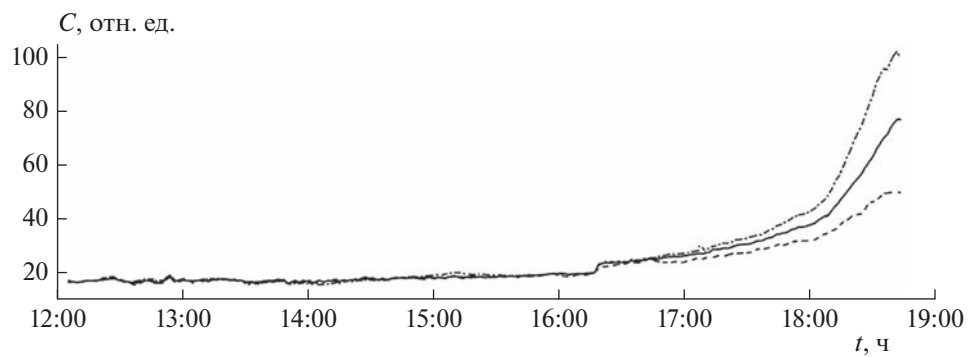


Рис. 7. Временные зависимости интегральных концентраций атмосферных газов: сплошная кривая – CO_2 ; штриховая – CH_4 ; штрих-пунктирная – O_2 .

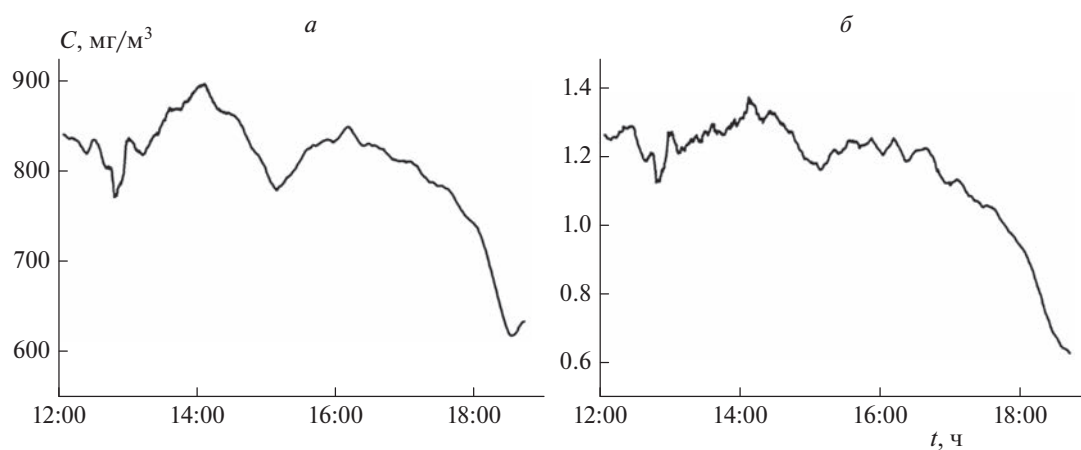


Рис. 8. Временные зависимости объемных концентраций атмосферных газов: *a* – CO_2 ; *б* – CH_4 .

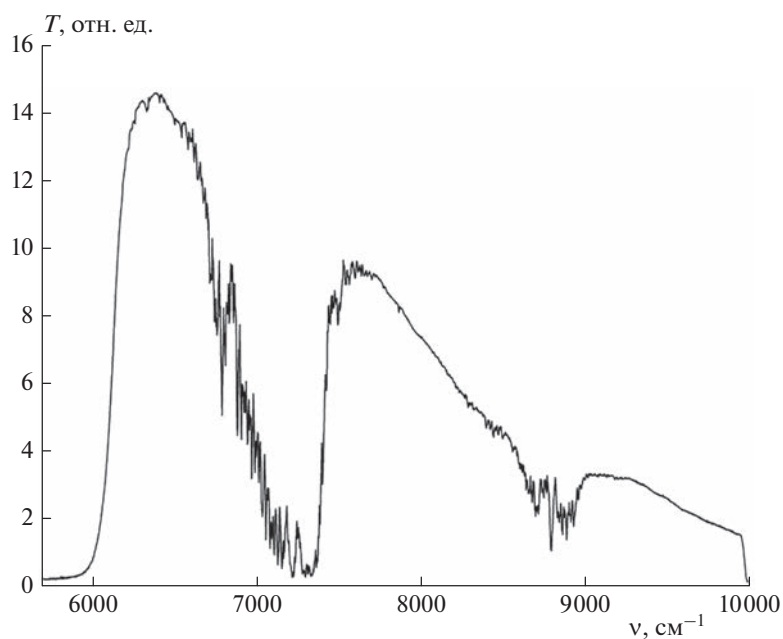


Рис. 9. Спектральный коэффициент пропускания атмосферы $T(\nu)$, зарегистрированный на макете ДФС в активном режиме.

вится затруднительным проведение дальнейшего долговременного мониторинга в активном режиме работы макета ДФС в данном спектральном диапазоне и на небольших расстояниях. Эта проблема может быть решена за счет увеличения протяженности оптической трассы или расширения спектрального диапазона приемника (спектрографа) до 2.4 мкм. В расширенном спектральном диапазоне дополнительно появятся линии поглощения CO_2 при $\lambda = 2$ мкм и CH_4 при $\lambda = 2.2$ мкм, интенсивность которых оказывается в несколько раз больше. При этом также появляется возможность регистрации линии поглощения CO при $\lambda = 2.34$ мкм.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложена новая методика регистрации спектров парниковых газов CO_2 и CH_4 . Представлен макет, разработанный на основе ДФС, который позволяет регистрировать спектры ИК-поглощения в диапазоне длин волн 1.0–1.7 мкм со спектральным разрешением $\delta\nu = 10 \text{ см}^{-1}$.

В пассивном режиме работы макета ДФС зарегистрирован спектр пропускания атмосферы, в котором присутствуют: линия поглощения CO_2 в области длины волны $\lambda = 1.6$ мкм, линия поглощения CH_4 в области $\lambda = 1.66$ мкм и O_2 в области $\lambda = 1.27$ мкм. Проведено сравнение полученных нормированных данных с модельными ИК-спектрами из базы данных HITRAN, для которых спектральное разрешение составляет $\delta\nu = 0.25 \text{ см}^{-1}$. Показано, что вследствие недостаточного спектрального разрешения макета ДФС на экспериментальных спектрах линии, соответствующие колебательно-вращательным переходам не разрешены, однако оба спектра имеют схожую форму, и положения минимумов практически совпадают.

Проведена долговременная запись коэффициента пропускания атмосферы в условиях городской застройки. По полученным данным осуществляли контроль интегральной и объемной концентраций CO_2 и CH_4 . Показано, что поведение временных зависимостей объемных концентраций углекислого газа и метана хорошо отражает степень загруженности дорог 15.09.2022. Уменьшение объемной концентрации в вечернее время объясняется увеличением протяженности оптической трассы и дополнительным захватом массы воздуха, находящегося за пределами области интенсивного движения.

Измерения в активном режиме с применением ИК-излучателя показали, что интенсивность линий поглощения в спектральном диапазоне 1.0–1.7 мкм и на сравнительно небольших расстояниях (протяженность трассы менее 400 м) оказывается низкой. Для увеличения чувствительности

метода в активном режиме следует увеличить протяженность трассы и/или расширить спектральный диапазон фурье-спектрометра до 2.4 мкм. Это позволит регистрировать дополнительно линии поглощения CO_2 , CH_4 и CO в диапазоне 1.7–2.4 мкм.

Работа выполнена в рамках программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” и госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manisalidis I., Stavropoulou E., Stavropoulos A. et al. // Front. Public. Health. 2020. V. 8. P. 14; <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014>
2. Ларин И.К. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 85; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030085>
3. Ларин И.К. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 44; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20040111>
4. Solomon S., Qin D., Manning M. et al. Climate change 2007: The physical science basis. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
5. Advances in carbon capture / Eds. Rahimpour M.R., Farsi M., Makarem M.A. Cambridge: Elsevier, 2020; <https://doi.org/10.1016/c2018-0-05339-6>
6. Галашев А.Е., Рахманова О.Р. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 6. С. 88; <https://doi.org/10.7868/S0207401X13060022>
7. URL: <https://gml.noaa.gov/ccgg/mbl/data.php>
8. Ramphull M., Surroop D. // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. № 6. P. 5994; <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.027>
9. Bi J., Zhang R., Wang H. et al. // Energy Policy. 2011. V. 39. № 9. P. 4785; <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2011.06.045>
10. Da Silva M.G., Lisboa A.C.L., Hoffmann R. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 3. P. 105202; <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105202>
11. Ramos P.B., Ponce M.F., Jerez F. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10. № 3. P. 107521; <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107521>
12. Turner A.J., Shusterman A.A., McDonald B.C. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2016. V. 16. № 21. P. 13465; <https://doi.org/10.5194/acp-16-13465-2016>
13. Lee J.K., Christen A., Ketler R. et al. // Atmos. Meas. Tech. 2017. V. 10. № 2. P. 645; <https://doi.org/10.5194/amt-10-645-2017>
14. Platt U., Stutz J. Differential optical absorption spectroscopy. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008; <https://doi.org/10.1007/978-3-540-75776-4>
15. Handbook of vibrational spectroscopy / Ed. Griffiths P.R. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. P. 1750.
16. Griffith D.W.T., Jamie I.M. // Encyclopedia of analytical chemistry. V. 3. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. P. 1979.
17. Smith T.E.L., Wooster M.J., Tattaris M. et al. // Atmos. Meas. Tech. 2011. V. 4. № 1. P. 97; <https://doi.org/10.5194/amt-4-97-2011>

18. *Laubach J., Bai M., Pinares-Patiño C.S. et al.* // *Agric. For. Meteorol.* 2013. V. 176. P. 50; <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2013.03.006>
19. *Flesch T.K., Baron V.S., Wilson J.D. et al.* // *Agric. For. Meteorol.* 2016. V. 221. P. 111; <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2016.02.010>
20. *Винтайкин И.Б., Голяк И.С., Королев П.А. и др.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 5. С. 9; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050137>
21. *Kirchengast G., Schweitzer S.* // *Geophys. Res. Lett.* 2011. V. 38. № 13. L13701; <https://doi.org/10.1029/2011GL047617>
22. *Somekawa T., Manago N., Kuze H. et al.* // *Opt. Lett.* 2011. V. 36. № 24. P. 4782; <https://doi.org/10.1364/OL.36.004782>
23. *Saito H., Manago N., Kuriyama K. et al.* // *Opt. Lett.* 2015. V. 40. № 11. P. 2568; <https://doi.org/10.1364/OL.40.002568>
24. *Rieker G.B., Giorgetta F.R., Swann W.C. et al.* // *Optica.* 2014. V. 1. № 5. P. 290; <https://doi.org/10.1364/OPTICA.1.000290>
25. *Waxman E.M., Cossel K.C., Truong G.W. et al.* // *Atmos. Meas. Tech.* 2017. V. 10. № 9. P. 3295; <https://doi.org/10.5194/amt-10-3295-2017>
26. *Dobler J., Braun M., Blume N. et al.* // *Remote Sens.* 2013. V. 5. № 12. P. 6284; <https://doi.org/10.3390/rs5126284>
27. *Queißer M., Granieri D., Burton M.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. Article 33834; <https://doi.org/10.1038/srep33834>
28. *Голяк И.С., Морозов А.Н., Светличный С.И. и др.* // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 7. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19070057>
29. *Wunch D., Toon G.C., Blavier J.F.L. et al.* // *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A.* 2011. V. 369. № 1943. P. 2087; <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0240>
30. *Schneising O., Buchwitz M., Reuter M. et al.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 11. № 6. P. 2863; <https://doi.org/10.5194/acp-11-2863-2011>
31. *Yoshida Y., Ota Y., Eguchi N. et al.* // *Atmos. Meas. Tech.* 2011. V. 4. № 4. P. 717; <https://doi.org/10.5194/amt-4-717-2011>
32. *Голубков Г.В., Григорьев Г.Ю., Набиев Ш.Ш. и др.* // *Хим. физика.* 2018. Т. 37. № 10. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18090054>
33. *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>
34. *Kaufmann P., Chrzanowski H.M., Vanselow A. et al.* // *Opt. Express.* 2022. V. 30. № 4. P. 5926; <https://doi.org/10.1364/OE.442411>
35. *Winters D.G., Schlup P., Bartels R.A.* // *Opt. Express.* 2007. V. 15. № 3. P. 1361; <https://doi.org/10.1364/OE.15.001361>
36. *Васильев Н.С., Винтайкин И.Б., Голяк И.С. и др.* // *Компьютерная оптика (Самара).* 2017. Т. 41. № 5. С. 626; <https://doi.org/10.18287/2412-6179-2017-41-5-626-635>
37. *Köhler M.H., Naßl S.S., Kienle P. et al.* // *Appl. Opt.* 2019. V. 58. № 13. P. 3393; <https://doi.org/10.1364/ao.58.003393>
38. *Морозов А.Н., Светличный С.И.* Основы фурье-радиоспектрометрии. 2-е изд. Москва: Наука, 2014.
39. *Lin C.H., Grant R.H., Heber A.J. et al.* // *Atmos. Meas. Tech.* 2019. V. 12. № 6. P. 3403; <https://doi.org/10.5194/amt-12-3403-2019>
40. *Балашов А.А., Вагин В.А., Голяк И.С. и др.* // *Журн. прикл. спектроскопии.* 2017. Т. 84. № 4. С. 643.
41. *Griffiths P.R., de Haseth J.A.* Fourier transform infrared spectrometry. 2nd ed. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 2007; <https://doi.org/10.1002/047010631X>
42. *Балашов А.А., Голяк И.С., Голяк И.С. и др.* // *Журн. прикл. спектроскопии (Минск).* 2018. Т. 85. № 5. С. 822.
43. *Набиев Ш.Ш., Григорьев Г.Ю., Лагутин А.С. и др.* // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 7. С. 49; <https://doi.org/10.1134/s0207401x19070124>
44. *Patadia F., Levy R.C., Mattoo S.* // *Atmos. Meas. Tech.* 2018. V. 11. № 6. P. 3205; <https://doi.org/10.5194/amt-11-3205-2018>
45. *Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y. et al.* // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 4; <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.07.002>

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЛАСТЕРА ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С ГАЗАМИ-ПОЛЛЮТАНТАМИ

© 2023 г. М. М. Авилова¹, Н. В. Золотарёва², О. В. Попова^{1*}

¹Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

²Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия

*E-mail: olvp2808@rambler.ru

Поступила в редакцию 24.03.2022;

после доработки 15.05.2022;

принята в печать 20.05.2022

Оценена возможность адсорбции приоритетных газов-поллютантов (диоксида азота, метана, аммиака, оксида серы (II), сероводорода, озона, монооксида углерода, оксида углерода (II), хлора) на поверхности хромсодержащего пиролизованного полиакрилонитрила (пПАН). Построена модель кластера хромсодержащего пПАН (Cr–пПАН). Методом молекулярного моделирования в работе определены термодинамические показатели систем “кластер Cr–пПАН – молекула газа”, “кластер Cr–пПАН – молекула кислорода”, “кластер Cr–пПАН – молекула воды”, “кластер Cr–пПАН – молекула кислорода” – молекула газа, кластер Cr–пПАН – молекула воды – молекула газа и проведено их сравнение. Выявлены влияние молекулы воды на процесс адсорбции газов-поллютантов на поверхности кластера Cr–пПАН и отсутствие влияния молекулы кислорода, находящихся в непосредственной близости от кластеров. Установлено, что Cr–пПАН обладает свойством селективной адсорбции следующих газов: диоксида азота, хлора и аммиака. В рамках теории функционала плотности оценены силовые параметры структуры Cr–пПАН и подтверждено увеличение зоны контактной поверхности при внедрении в нее молекулы Cr₂O₃.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, хромсодержащий полиакрилонитрил, квантовохимическая модель, молекулярное моделирование, контактная поверхность, энергия Хартри–Фока.

DOI: 10.31857/S0207401X23040027, EDN: MUUNYE

ВВЕДЕНИЕ

Разработка датчиков газов имеет большое значение для мониторинга окружающей среды и управления производственными процессами. В качестве чувствительных материалов датчиков резистивного типа используют в основном полупроводниковые оксиды металлов, углеродные материалы на основе наночастиц и проводящие полимеры [1–3]. Среди проводящих полимеров выделяют модифицированный полиакрилонитрил [4–6], который проявляет высокую селективность и высокую чувствительность к газам NO₂, Cl₂, NH₃ [1, 7–10], что и позволяет использовать указанный материал в качестве сенсорного элемента в датчиках газов.

При этом известно, что наилучшей газочувствительностью обладают композиты на основе модифицированных металлами пиролизованных полиакрилонитрилов (пПАН) [7–13]. К таким материалам относится хромсодержащий пиролизо-

ванный полиакрилонитрил (Cr–пПАН). Установлено, что внедрение модифицирующей добавки (хрома) в пленки пПАН усиливает их электропроводящие свойства более чем в 7–9 раз [14, 15].

Выявление факторов селективной газочувствительности Cr–пПАН предполагает установление причины адсорбции одних газов-загрязнителей на пПАН и невозможности данного процесса для других газов. Эти исследования возможно выполнить на основе методов квантовой и молекулярной механики, методов самосогласованного поля Хартри–Фока для открытых оболочек, теории функционала плотности и других, что позволяет быстро и корректно изучить сложные системы, исключить лишние ресурсные и финансовые затраты. Ранее в публикациях [16–20] методами молекулярного моделирования исследованы причины газочувствительности Cu-, Co-, Cd-, Fe-содержащих пПАН.

Цели данной работы – исследование адсорбции приоритетных газов-поллютантов на поверх-

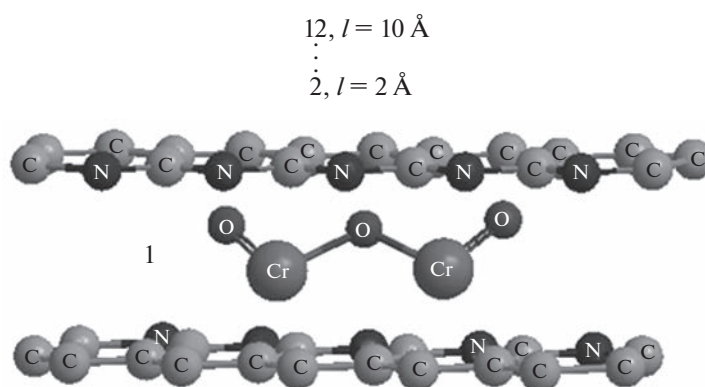


Рис. 1. Модель кластера Cr–пПАН.

ности кластера Cr–пПАН методами молекулярного моделирования и оценка влияния молекулы кислорода и молекулы воды на данный процесс, а также объяснение причин улучшения полупроводниковых свойств при внедрении модифицирующей добавки в матрицу ПАН.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модель кластера хромсодержащего ПАН получили методом молекулярной механики (ММ2), а именно методом минимизации потенциальной энергии системы в модифицированной версии силового поля. С целью формирования правильной и максимально приближенной к реальной структуре модели Cr–пПАН изучили технологию получения композитных пленок на основе электропроводящего хромсодержащего пПАН. Для получения материала используют хромкарбонильный ПАН с концентрацией хрома до 3.6 мас.% [14]. Отжиг металлсодержащего ПАН проводят при температурах 200–400 °С [14, 15]. Образцы композита представляют собой пленки толщиной 8–12 мкм [14]. По данным рентгеновской эмиссионной спектроскопии Cr_2O_3 в матрице пПАН содержится в виде ультрадисперсных частиц [14]. При полимеризации самого пПАН и формировании его сопряженных цепочек вследствие протекающих химических реакций в процессах ИК-отжига выделяются газы CO и H_2 [21, 22]. Принимая во внимание тот факт, что Cr_2O_3 является твердым тугоплавким порошком, который не вступает в реакции с CO и H_2 , наличие других соединений хрома в системе кластера исключили.

Оптимальная модель структуры кластера Cr–пПАН получена путем варьирования положения молекул Cr_2O_3 относительно друг к другу и относительно матрицы пПАН и последующего расче-

та методом ММ2 минимальных стерических энергий полученных моделей Cr–пПАН. В результате определена наиболее энергетически выгодная конформация модели Cr–пПАН (рис. 1).

Для корректного прогнозирования структурных и электронных свойств кластерной модели “пПАН– Cr_2O_3 ” выполнены разноуровневые квантовомеханические расчеты исходных компонентов и контактной системы в целом. Переход в расчетах от классического силового поля в методе ММ2 [23] к использованию нового полуэмпирического метода PM7 [24] обоснован, в первую очередь, улучшенной схемой описания дисперсионных взаимодействий и водородных связей в системе. На данном этапе вычисляли объем контактной поверхности пПАН и его модифицированных форм взаимодействия по методу COSMO [25]. Необходимо отметить, что вводимые в параметризованный метод PM7 поправки аналогичны поправкам, применяемым в теории функционала плотности (ТФП) для улучшения описания межмолекулярных контактов.

При расчете кластерной модели применяли метод самосогласованного поля Хартри–Фока с открытой электронной оболочкой: ROHF/6-31G, что позволило значительно упростить и ускорить расчеты на стадии оптимизации геометрической структуры. Рассматривали все возможные для кластерной модели значения спиновой мультиплетности. Затем выбирали структуру с наименьшей полной энергией, которую и принимали за основное состояние для данного значения энергии. Далее проводили полную оптимизацию и расчет частот колебаний в рамках ТФП на уровне B3LYP/сс-PVDZ [26]. Кроме этого, рассчитаны оптимальные межатомные расстояния и распределения точечных зарядов на атомах по Малликену в исходных молекулах и в кластерной модели

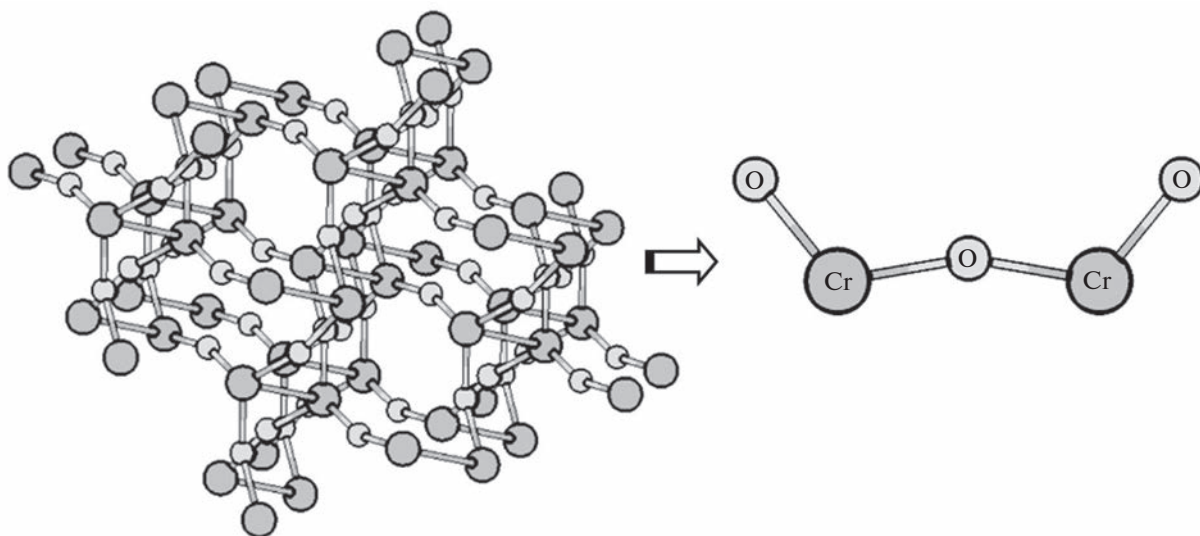


Рис. 2. Кристаллическая структура и модель Cr_2O_3 .

(рис. 1). Методом НОМО–LUMO вычислены параметры объема и значения энергии щели, E_{HL} , для оксида хрома (III).

При моделировании кластера кристаллической структуры Cr_2O_3 (рис. 2) использованы данные из базы Crystallography Open Database (COD 1011067). Модель фрагмента кластера (молекула Cr_2O_3), включенная в квантовомеханический расчет, предварительно оптимизирована полуэмпирическим методом PM7 по алгоритму следования собственному вектору в рамках метода самосогласованного поля Хартри–Фока (ROHF). Использование полуэмпирического метода обосновано, в первую очередь, параметризацией относительно большинства металлсодержащих твердотельных соединений, в частности применимостью к описанию кристаллической структуры оксида хрома (III) [27].

Геометрическую оптимизацию исходных структур и кластерных моделей “пПАН– Cr_2O_3 ” проводили по алгоритму следования собственному вектору, который надежно зарекомендовал себя в поиске вероятных переходов от определенного минимума потенциальной энергии к соседним минимумам энергии [28]. Вычисленные частоты колебаний молекулы пПАН были сопоставлены с экспериментальными данными ИК-спектроскопии. Объем контактной поверхности пПАН и его форм взаимодействия вычисляли по методу COSMO [25].

При изучении возможности адсорбции газов-поллютантов на поверхности кластера Cr–пПАН рассматривали молекулы следующих газов: окси-

да азота (IV), аммиака, оксида серы (II), сероводорода, озона, оксида углерода (IV), оксида углерода (II), хлора, метана. Для определения стерических энергий систем “кластер Cr–пПАН – молекула газа” задавали различные позиции молекул газа: 1 – внутри кластера и 2–12 – посередине кластера на расстоянии от поверхности 2–10 Å (рис. 1). На следующем этапе оценивали и сравнивали системы, в которых адсорбция газов-поллютантов происходит при наличии молекулы воды и молекулы кислорода: “кластер Cr–пПАН – молекула кислорода”, “кластер Cr–пПАН – молекула воды”, “кластер Cr–пПАН – молекула кислорода/воды – молекула газа”. Термодинамические характеристики исследуемых систем, а именно минимальная стерическая энергия (E_{min}), энергия связи (ΔE), расстояние между кластером Cr–пПАН и точкой энергетического минимума (l_{min}), расстояния от газов-поллютантов до молекулы кислорода/воды (L_{O_2} , $L_{\text{H}_2\text{O}}$) определены по методу MM2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ природы химической связи в исходных структурах Cr_2O_3 , пПАН, а также в модельных системах осуществляли на основании рассчитанных в базе атомных орбиталей локальных характеристик (заряды на атомах по Малликену, электронные заселенности, порядки связей).

В кристаллической структуре Cr_2O_3 вычисленные методом PM7 значения межатомных расстояний Cr...Cr и Cr–O составляют 2.83 и 1.82 Å соответственно. Для сравнения полученные в работе

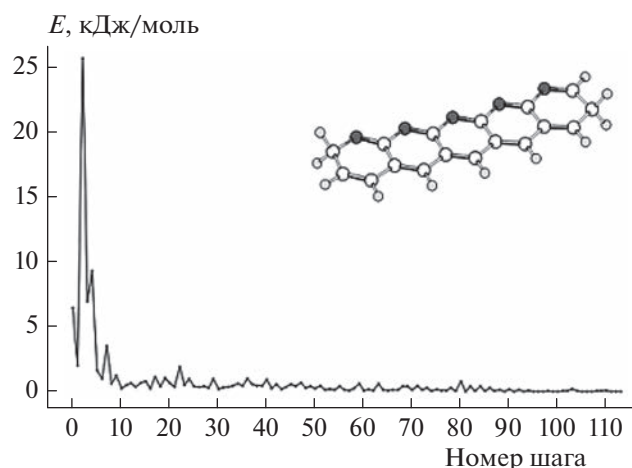


Рис. 3. График оптимизации геометрии пиролизованного ПАИ.

[29] экспериментальные значения этих параметров $\text{Cr}\dots\text{Cr}$ и $\text{Cr}-\text{O}$ существенно меньше: (2.62 ± 0.01) и (1.95 ± 0.01) Å. В молекуле Cr_2O_3 вычисленные методом PM7 значения межатомных расстояний $\text{Cr}\dots\text{Cr}$, $\text{Cr}-\text{O}$ для крайних атомов кислорода и $\text{Cr}-\text{O}$ для центрального атома кислорода составляют 2.67, 1.73 и 1.84 Å соответственно.

В целях оценки энергетических параметров образующейся кристаллической структуры Cr_2O_3 и расчета объема контактной поверхности для Cr_2O_3 используются возможности вычислительных программ МОРАС 2016 [30] и GAMESS [31]. Вычисленная методом PM7 ширина НОМО–ЛУМО-зоны, E_{HL} , для фрагмента кристаллической структуры оксида хрома (III) составляет 2.86 эВ, а для моноструктуры – 3.27 эВ.

Экспериментальное и рассчитанное в приближении PBE/DFT значения ширины запрещенной

зоны для Cr_2O_3 составляют 3.2 эВ [32] 3.4 эВ [33] соответственно. Подобное повышение величины запрещенной зоны по сравнению с вычисленным значением E_{HL} для фрагмента кристаллической структуры может быть обосновано наличием развитой поверхности в объемном материале, а также широким разбросом значений межатомных расстояний $\text{Cr}-\text{O}$. В результате в кристаллической структуре Cr_2O_3 происходит увеличение распределений зарядов на атомах Cr (1.22–1.33 а.е. заряда) и их понижение на атомах кислорода ($-0.97 \div -1.01$ а.е. энергии). Параметры сходимости процедуры самосогласования устанавливались на уровне 10^{-6} Хартри (рис. 3).

Незначительные искажения валентных углов наблюдали на концевых фрагментах НСН (максимальное отклонение угла составило 3 град). В процессе оптимизации пПАИ методом DFT/сс-PVDZ был достигнут минимум на поверхности потенциальной энергии и найдены характеристические частоты колебаний отдельных функциональных групп: интенсивный сигнал в области $1700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связей $-\text{N}=\text{C}<$, идентифицируются валентные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ в области $3000\text{--}2960\text{ см}^{-1}$. Слабые деформационные колебания в диапазоне $1470\text{--}1410\text{ см}^{-1}$ характерны для $=\text{CH}_2$ -групп.

По углеродному скелету точечный заряд распределен неравномерно, так для атомов углерода в группах $=\text{CH}_2$ значения его изменяются в диапазоне от -0.17 до -0.48 а.е. заряда, тогда как на атомах углерода в группах $-\text{N}=\text{C}<$ сосредоточено минимальное количество заряда. Вероятно, эти группы пПАИ вступают в бимолекулярные взаимодействия за счет сил Ван-дер-Ваальса (стэкинг-взаимодействия).

Результаты расчета характеристических параметров: ширины НОМО–ЛУМО-зоны E_{HL} , объема контактной поверхности пПАИ и его модифицированных форм взаимодействия, приведены в табл. 1.

Для моделирования эффектов сольватации проводится расчет объемов контактной поверхности, а также распределения зарядов. Отметим, что при сближении молекул ПАИ происходит увеличение объема контактной поверхности в два раза. При этом на концах молекул минимальное межъядерное расстояние изменяется в диапазоне $2.5\text{--}2.7$ Å, тогда как по центру бимолекулярного слоя этот диапазон увеличивается до $3\text{--}3.5$ Å. Увеличение расстояния между молекулами только способствует процессу внедрения молекулы оксида хрома (III).

Таблица 1. Характеристические параметры пиролизованного ПАИ и его модифицированных форм

Модель	Объем*, Å ³	E_{HL} , эВ
пПАИ	312.81	3.05
пПАИ (стэкинг-взаимодействие, 3.5 Å)	639.03	3.00
Модель “пПАИ– Cr_2O_3 ”	703.14	2.89

* Объем контактной поверхности пПАИ и его модифицированных форм, рассчитанный по методу COSMO.

В молекуле Cr_2O_3 и в кластерной модели пПАН– Cr_2O_3 заряды на атомах распределены следующим образом: крайние атомы О (0.646/–0.662 а.е. заряда), центральные атомы О (–0.897/–1.109 а.е. заряда), Сг (1.001/0.888 а.е. заряда). Это свидетельствует о том, что внедрение молекулы Cr_2O_3 в структуру пПАН увеличивает ширину зоны контактной поверхности и сказывается на распределении точечных зарядов, а также локализации активных центров, что подтверждает результаты, представленные в работах [14, 15].

Вычисления, проведенные в рамках силового поля в методе ММ2, также подтверждают, что наиболее энергетически выгодный вариант расположения оксида хрома (III) – в центральной области внутри кластера ПАН (рис. 1). При этом расстояние между цепочками пПАН составляет 4–6 Å, расстояние от молекул Cr_2O_3 до цепочек пПАН – 2.5–4 Å, минимальная стерическая энергия кластера Cr_2O_3 –пПАН ($E_{\text{мин}}$) – 1239.5 кДж/моль. Минимальная стерическая энергия системы “кластер Сг–пПАН – молекула кислорода” составляет 2318.94 кДж/моль, системы “кластер Сг–пПАН – молекула воды” – 1029.33 кДж/моль.

Исходя из изложенного выше, делаем вывод, что молекула кислорода, находящаяся в предсорбционном состоянии, не будет оказывать влияния ни на объем поверхности кластера, ни на процесс адсорбции других молекул газов ($E_{\text{мин}}(\text{Сг–пПАН}) \ll E_{\text{мин}}(\text{Сг–пПАН} + \text{O}_2)$). При этом молекула воды, напротив, будет оказывать влияние на кластер Сг–пПАН ($E_{\text{мин}}(\text{Сг–пПАН}) + \text{H}_2\text{O} < E_{\text{мин}}(\text{Сг–пПАН})$).

Далее приведены результаты молекулярного моделирования процесса адсорбции газов-поллютантов на поверхности Сг–пПАН в различных газовых средах (табл. 2 и 3, рис. 4–6). Анализ расчетов $E_{\text{мин}}$ систем “кластер Сг–пПАН – молекула газа”, “кластер Сг–пПАН – молекула кислорода – молекула газа” и “кластер Сг–пПАН – молекула воды – молекула газа” показал, что Сг–пПАН будет обладать чувствительностью к хлору, монооксиду углерода, диоксиду азота и аммиаку (рис. 4 и 5), так как в системах, в которых присутствуют данные газы, энергии связи систем ниже или находятся близко к значениям энергий самих кластеров. Следует отметить, что стерические энергии систем, в которых присутствует метан, также ниже энергий соответствующих кластеров. Можно предположить, что при определенном температурном режиме может также обнаруживаться чувствительность Сг–пПАН к молекуле метана.

Таблица 2. Значения энергии связи в системах “кластер Сг–пПАН – молекула газа”, “кластер Сг–пПАН – молекула H_2O – молекула газа”, “кластер Сг–пПАН – молекула O_2 – молекула газа”

Газ	ΔE , ккал/моль		
	Сг–пПАН	Сг–пПАН + H_2O	Сг–пПАН + O_2
Cl_2	19.48	6.14	18.27
CO	2.51	89.87	32.23
O_3	15.55	24.58	45.39
NO_2	6.10	75.59	7.99
H_2S	2.30	27.25	16.51
CO_2	6.10	16.47	51.92
SO_2	29.30	15.17	37.96
NH_3	8.57	17.10	22.82
CH_4	6.06	29.59	1.05

Таблица 3. Расстояния между молекулой газа и поверхностью кластера в системах “кластер Сг–пПАН – молекула газа”, “кластер Сг–пПАН – молекула H_2O – молекула газа”, “кластер Сг–пПАН – молекула O_2 – молекула газа”

Газ	$l_{\text{мин}}$, Å		
	Сг–пПАН	Сг–пПАН + H_2O	Сг–пПАН + O_2
Cl_2	2.5	2.5	3.2
CO	3.2	3.7	3.0
O_3	2.5	2.5	2.5
NO_2	6	3.7	8.0
H_2S	2.5	3.0	4.0
CO_2	2.5	2.5	3.4
SO_2	3	3.7	3.7
NH_3	3.5	4	2.5
CH_4	2.5	2.5	8.0

Величины энергий связи в изученных системах соответствуют межмолекулярному типу взаимодействий, а именно связям Ван-дер-Ваальса (табл. 3). Значения приведенных в табл. 4 расстояний между компонентами исследуемых систем исключают возможность образования химической связи, но подтверждают наличие межмолекулярных взаимодействий.

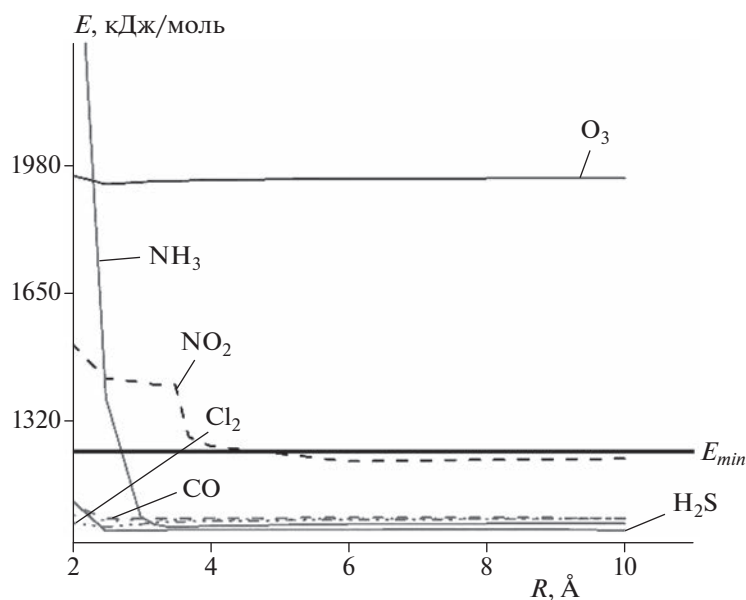


Рис. 4. Зависимости величины энергии системы “кластер Cr–пПАН – молекула газа” от расстояния R между молекулой газа и поверхностью кластера.

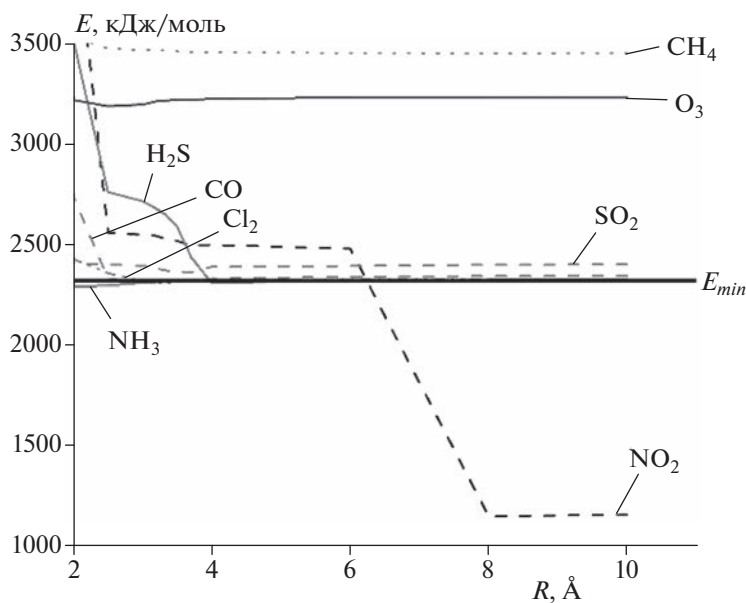


Рис. 5. Зависимости величины энергии системы “кластер Cr–пПАН – молекула кислорода – молекула газа” от расстояния между молекулой газа и поверхностью кластера.

Кроме того, в рамках модели ММ2 при взаимодействии между молекулами газов и поверхностью кластера Cr–пПАН факт зарядопереноса не установлен, что позволяет полностью исключить возникновение в рассмотренном случае химической связи. Следует также отметить, что расстоя-

ния между молекулами газов-поллютантов и молекулой кислорода/воды (L_{O_2} , L_{H_2O}) превышают $2 \text{ \AA}$, причем в большинстве случаев они находятся в диапазоне $3.2\text{--}4 \text{ \AA}$, что позволяет говорить о наличии межмолекулярного взаимодействия между указанными компонентами системы.

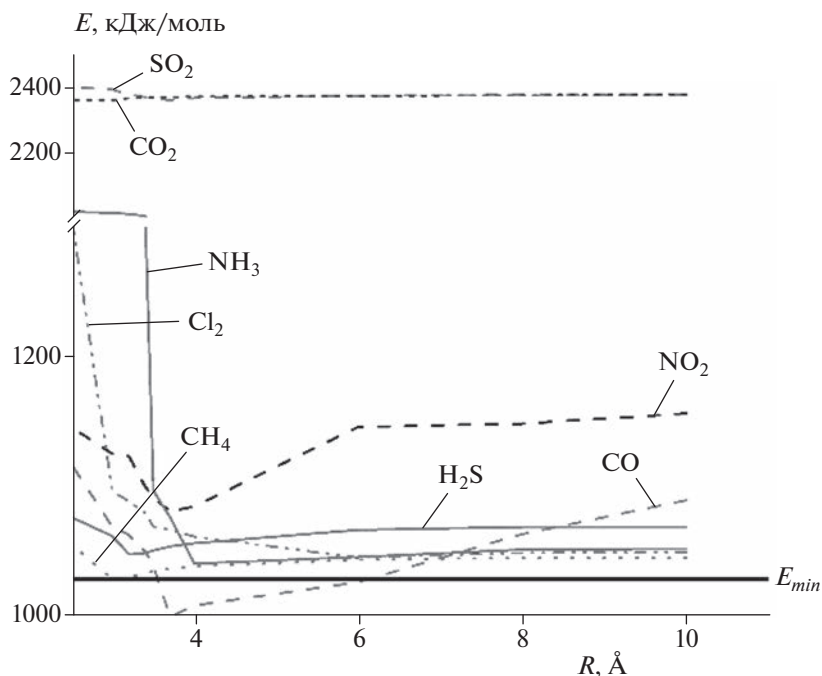


Рис. 6. Зависимости величины энергии системы “кластер Сг–пПАН – молекула воды – молекула газа” от расстояния между молекулой газа и поверхностью кластера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные методом ММ2 исследования позволили установить, что во всех рассмотренных системах: “кластер Сг–пПАН – молекула газа”, “кластер Сг–пПАН – молекула кислорода – молекула газа”, “кластер Сг–пПАН – молекула воды – молекула газа”, взаимодействие с молекулами Cl_2 , NO_2 , NH_3 на поверхности указанного кластера является энергетически выгодным. Учитывая невысокие значения энергии связи, полученные для системы “кластер Сг–пПАН – молекула газа”, можно предположить, что в большинстве случаев взаимодействия между компонентами системы происходят посредством сил Ван-дер-Ваальса.

Кроме того, в рамках ТФП и использования метода COSMO подтверждено, что полупроводниковые свойства при внедрении молекулы Cr_2O_3 в структуру пПАН повышаются.

Таким образом, по результатам проведенных теоретических исследований можно сделать вывод, что Сг–пПАН является перспективным электропроводящим материалом, обладающим свойством селективной адсорбции Cl_2 , NO_2 , NH_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ke F., Zhang Q., Ji L. et al. // Compos. Commun. 2021. V. 27. 100817; <https://doi.org/10.1016/j.coco.2021.100817>
2. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. V. 40. № 11. P. 65; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21110030>
3. Боднева В.Л., Кожушнер М.А., Посвянский В.С., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2019. V. 38. № 1. P. 75; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19010060>
4. Wang W., Zheng Y., Jin X. et al. // Nano Energy. 2019. V. 56. P. 588; <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.082>
5. Efimov M.N., Sosenkin V.E., Volkovich Yu.M. et al. // Electrochem. Commun. 2018. V. 96. P. 98; <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.10.016>
6. Imanian Z., Hormozi F., Torab-Mostaedi M., Asadolahzadeh M. // Sep. Purif. Technol. 2022. V. 289. 120749; <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120749>
7. Kozlov V.V., Karpacheva G.P., Petrov V.S., Lazovskaya E.V. // Polym. Sci., Ser. A. 2001. V. 43. P. 20.
8. Laffont L., Monthieux M., Serin V. et al. // Carbon. 2004. V. 42. P. 2485; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.04.043>
9. Yoshida H., Sato N. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 4232; <https://doi.org/10.1021/jp0546397>
10. Kozlov V.V., Kozhitov L.V., Kostishyn V.G. et al. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2009. V. 5. 012021; <https://doi.org/10.1088/1757-899X/5/1/012021>

11. Merdrignac-Conanec O., Bernicot Y., Guyader J. // Sens. Actuators, B. 2000. V. 63. P. 86; [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00302-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00302-6)
12. Ghorpade R.V., Cho D.W., Hong S.C. // Carbon. 2017. V. 121. P. 502; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.015>
13. Kim Ye-Na, Park Eun-Young, Lee Deuk Yong // J. Korean Ceram. Soc. 2007. V. 44. P. 194; <https://doi.org/10.4191/kcers.2007.44.4.194>
14. Ерёмин В.С., Бронштейн Л.М., Дьячкова В.П. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1993. Т. 35. № 4. С. 450.
15. Солодовников С.П., Бронштейн Л.М., Логинова Т.П. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 26.
16. Авилова М.М., Марьева Е.А., Попова О.В., Финоченко Т.А. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 6. С. 898; <https://doi.org/10.31857/S0044453720060047>
17. Авилова М.М., Марьева Е.А., Попова О.В., Иванова Т.Г. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2020. Т. 63. № 4. С. 49; <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6008>
18. Авилова М.М., Петров В.В. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 4. С. 69; <https://doi.org/10.7868/S0207401X18040088>
19. Авилова М.М., Петров В.В. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 90; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17070020>
20. Avilova M.M., Petrov V.V. // Chemosensors. 2018. V. 6. № 3. P. 39; <https://doi.org/10.3390/chemosensors6030039>
21. Gupta A.K., Paliwal D.K., Bajaj P. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 58. № 7. P. 1161; <https://doi.org/10.1002/app.1995.070580710>
22. Surianarayanan M., Vijayaraghavan R., Raghavan K.V. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1998. V. 36. № 14. P. 2503; [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199810\)36:14<2503::AID-POLA9>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199810)36:14<2503::AID-POLA9>3.0.CO;2-T)
23. Allinger N.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 2). P. 8127; <https://doi.org/10.1021/ja00467a001>
24. Stewart J.J.P. // J. Mol. Modeling. 2013. V. 19. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x>
25. Klamt A., Schuurmann G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1993. № 5. P. 799; <https://doi.org/10.1039/P29930000799>
26. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B. et al. // J. Chem. Inf. Model. 2019. V. 59. № 11. P. 4814; <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00725>
27. Anandan K., Rajendran V. // Mater. Lett. 2015. V. 146. P. 99; <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.014>
28. Baker J. // J. Comp. Chem. 1986. V. 7. № 4. P. 385; <https://doi.org/10.1002/jcc.540070402>
29. Пономарев Д.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург: Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 2018.
30. МОРАС2016 / James J.P. Stewart, Stewart Computational Chemistry/ Colorado Springs, CO, USA, 2016; <http://openmopac.net/>
31. Ito S., Fedorov D.G., Okamoto Y., Irle S. // Comput. Phys. Commun. 2018. V. 228. P. 152; <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.01.014>
32. Abdullah M.M., Rajab F.M., Al-Abbas S.M. // AIP Advances. 2014. V. 4. 027121; <https://doi.org/10.1063/1.4867012>
33. Skjeltbred K.M., Astrand Per-Olof et al. // AIP Conference Proceedings. 2015. V. 1702. 090061; <https://doi.org/10.1063/1.4938869>

УДК 544.15

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМ $\text{H} + \text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$

© 2023 г. А. Г. Давтян¹, З. О. Манукян¹, С. Д. Арсентьев^{1*}, Л. А. Тавадян¹, В. С. Арутюнов²

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной академии наук Республики Армения, Ереван, Республика Армения

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

*E-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступила в редакцию 10.02.2022;
после доработки 25.03.2022;
принята в печать 20.04.2022

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) реакционной системы $\text{H} + \text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$, которая играет важную роль в окислительной конверсии углеводородов в целом, была теоретически исследована с использованием различных квантовохимических методов. На ППЭ, соответствующей реакции атома кислорода с этиленом, локализован ряд ранее неизвестных интермедиатов, проанализированы возможные пути их дальнейшего превращения. Получены данные относительно последовательности энергетических уровней образования этоксильного радикала, представлена детальная диаграмма энтальпий мономолекулярных реакций его распада и изомеризации, сделан вывод о вероятности их протекания. Полученные результаты дают возможность оценочно ранжировать отдельные элементарные акты в процессах горения и окисления углеводородов и оценить вероятность различных направлений превращения химических компонентов в исследуемых системах.

Ключевые слова: этилен, окисление, поверхность потенциальной энергии, методы DFT, B3LYP, CBS-QB3, программный пакет Gaussian.

DOI: 10.31857/S0207401X23040052, **EDN:** MWHERN

ВВЕДЕНИЕ

В основе многих прикладных задач газохимии и горения лежат реакции окислительного превращения углеводородов [1–7], поэтому получение надежной информации о детальном механизме этих процессов является актуальной задачей. При этом важно иметь также данные о строении и химической активности возникающих в ходе превращения интермедиатов, в частности радикалов. В связи с этим достоверное описание реакций между молекулярными реагентами и активными частицами, возникающими в ходе окислительной конверсии углеводородов, является необходимым условием для моделирования этих сложных процессов.

Поскольку получение достоверной информации о реакциях короткоживущих частиц экспериментальным путем не всегда возможно, возникает необходимость использования различных методов вычислительной химии, в частности, квантовохимических расчетов. Например, в исследовании [8], в котором проведено квантовохимическое моделирование углеводородных соединений с высокой энтальпией образования, отме-

чено, что одним из таких подходов является компьютерный дизайн новых веществ, как правило, еще не синтезированных, но по различным соображениям перспективных для создания компонентов новых топлив.

Существует ряд вычислительных методов, позволяющих определять возможные пути превращения реагентов в многокомпонентных смесях, включая обнаружение ранее неизвестных химически активных частиц и стабильных соединений, а также нахождение геометрической структуры переходных состояний. Наиболее часто для проведения теоретического анализа используются методы B3LYP [9–11] и CBS [12–17]. По сравнению с другими гибридными методами теории функционала плотности (DFT) метод B3LYP предъявляет относительно низкие требования к используемым вычислительным ресурсам, обеспечивая при этом более высокую скорость работы. Методы CBS, использующие основанные на положениях квантовой химии *ab initio* расчеты более высокого уровня, значительно требовательнее к вычислительным ресурсам, но позволяют получать более точные результаты.

Многочисленными исследованиями показано, что газофазная окислительная конверсия углеводородов протекает с участием короткоживущих частиц с неспаренным электроном, атомов и радикалов, которые вносят существенный вклад в развитие процесса [18–20]. Простейшими реакционноспособными частицами в процессах окислительной конверсии углеводородов можно считать атомы водорода и кислорода. Квантовохимическое построение ППЭ их реакций в единой энергетической шкале позволяет более надежно, с общих позиций, соотносить их энергетические и геометрические характеристики. При этом очень важно установить связь между строением конкретного реагента и его интермедиатов и их реакционной способностью.

Взаимодействие возникающих в ходе окислительной конверсии углеводородов атомов водорода с этиленом представляет собой простейшие элементарные реакции реакционноспособных частиц, имеющих неспаренный электрон, с углеводородами олефинового ряда [21–23]. Наличие в системах окислительной конверсии углеводородов в газовой фазе атомов кислорода делает необходимым выяснение механизма взаимодействия атома кислорода с углеводородами и возникающими при этом промежуточными соединениями. Взаимодействие атома кислорода с двойной связью олефинов, в частности этилена, играет заметную роль как в процессах окисления и горения углеводородов, так и в процессах, протекающих в атмосфере, поэтому достоверная информация об этой реакции также имеет большое значение. Теоретический анализ этой реакции проведен в работах [24–31], в которых использовали квантовохимические расчеты. Экспериментально определенное значение энергии активации (ΔH_a) реакции присоединения атома кислорода к этилену, которое составляет 2 ккал/моль, приводится в базе данных NIST [32].

В настоящей работе поставлена задача теоретического исследования поверхностей потенциальной энергии, соответствующих реакциям в системе $\text{H}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4$, включая обнаружение стабильных и метастабильных интермедиатов. С использованием различных квантовохимических методов также исследованы возможные каналы их дальнейшего превращения.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

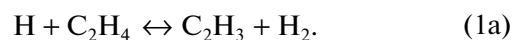
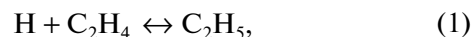
Профили ППЭ были исследованы с использованием различных квантовохимических методов, в том числе гибридными методами V3LYP теории функционала плотности и *ab initio* расчетов в рамках композитного метода CBS-QB3. Оба метода входят в состав используемого в работе современного программного пакета Gaussian 16 [33]. Ввод

исходных параметров реагентов и просмотр результатов счета проводили с использованием программы визуализации GaussView 6 [34], которая позволяет запускать расчеты из графического интерфейса без необходимости использования командной строки и упрощает интерпретацию выходных данных.

Для предварительного скрининга ППЭ применили метод V3LYP, поскольку он не требует особых вычислительных ресурсов. Этот метод, как правило, дает достаточно хорошие результаты при расчете ППЭ различных химических процессов и определении геометрических структур исходных реагентов и промежуточных соединений. Локализация экстремумов, соответствующих стабильным продуктам и химически активным интермедиатам, проводилась с применением стандартного набора базисных функций 6-31G(d), позволяющего получать надежные данные для систем с открытыми электронными оболочками [35, 36]. Однако в ряде случаев этот метод не учитывает наличие дисперсионных взаимодействий в реакциях с участием ненасыщенных соединений, поэтому он не всегда точно определяет величины барьеров реакций с переносом атомов водорода [37]. Для более точного анализа ППЭ с определением геометрических и энергетических параметров структур, локализованных методом V3LYP/6-31G(d), был выполнен расчет по методу CBS-QB3. Для нахождения переходных состояний на ППЭ исследуемой системы использовали алгоритмы Берни и квадратичного синхронного транзита STQN-QST2 [38, 39], которые являются составной частью программного пакета Gaussian 16. Все расчеты проводили для температуры $T = 298.15$ К и давления $P = 1$ атм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В присутствии углеводородов, содержащих двойную связь, атом водорода может вступать в реакции присоединения и отрыва. Так, при взаимодействии с молекулой этилена атом водорода присоединяется к нему, образуя этильный радикал, или отрывает от него другой атом водорода с образованием молекулы водорода и ненасыщенного винильного радикала:



Как показали расчеты методом V3LYP/6-31G(d), наиболее вероятным с энергетической точки зрения каналом протекания реакции (1) является образование переходного состояния (TS2). Рассчитанная величина энергии активации этой реакции составляет 0.4 ккал/моль при изменении энтальпии реакции, составляющей — 39.6 ккал/моль. Для более точного определения

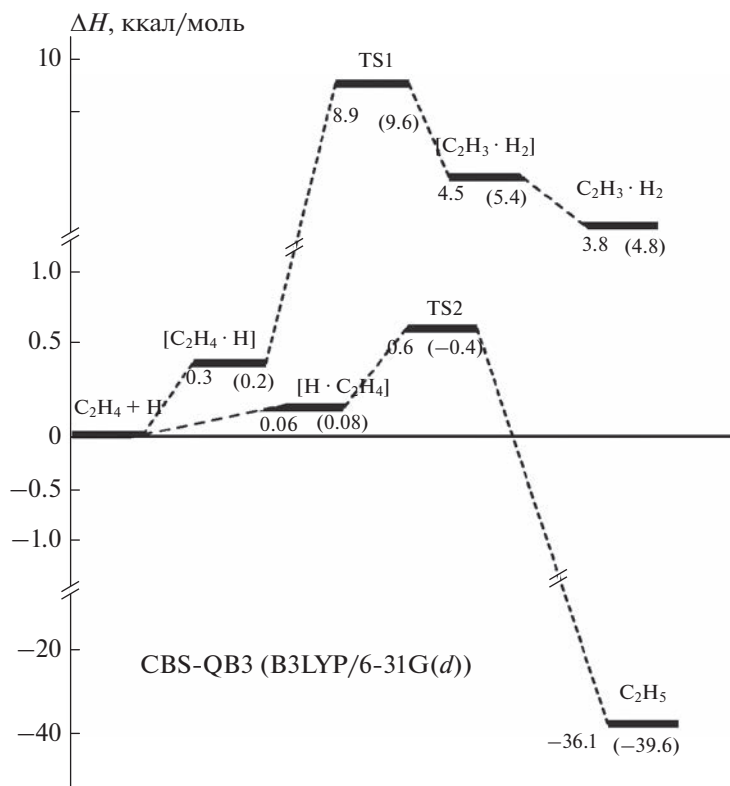


Рис. 1. Диаграмма, описывающая сечения ППЭ для реакций (1) и (1а) системы $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$, рассчитанные с использованием методов B3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3. В скобках приведены значения, полученные методом B3LYP/6-31G(d).

параметров был произведен расчет ППЭ этой реакции методом CBS-QB3, который дал значения энергии активации прямой реакции 0.6 ккал/моль, а обратной – 36.1 ккал/моль. При этом анализ полученных данных показал, что реакция присоединения атома водорода к этилену не является одностадийной, а представляет собой результат сложного процесса, протекающего в два этапа, с промежуточным образованием предреакционного ван-дер-ваальсового комплекса $[\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4]$ (рис. 1). Установлено также, что реакция (1а) отрыва атома водорода, как и реакция (1), тоже является многостадийным процессом, протекающим в три этапа с промежуточным образованием предреакционного и постреакционного ван-дер-ваальсовых комплексов ($[\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}]$ и $[\text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{H}_2]$), и имеет переходное состояние (TS1), как это показано на рис. 1.

В исследовании [40] геометрические параметры оптимизировались на уровне CCSD(T)/cc-pCVQZ, а величины энергии были вычислены с поправкой на релятивистские эффекты и приближение Борна–Оппенгеймера. Величина энергии активации, найденная для реакции (1а) отщепления атома водорода от молекулы этилена, составила 9.65 ккал/моль, что находится в хорошем согласии с нашими расчетами методами B3LYP

(9.6 ккал/моль) и CBS-QB3 (8.9 ккал/моль). На основании существующих данных и результатов настоящего исследования можно утверждать, что реакция (1а) имеет значительно более высокую энергию активации, чем реакция (1) (табл. 1) и, следовательно, должна сильно уступать ей в скорости. Найденные нами относительные величины энергии Гиббса (ΔG) и энтальпии (ΔH) экстремумов ППЭ реакционной системы $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ приведены в табл. 1.

Рассчитанная методом B3LYP/6-31G(d) величина энергии активации для реакции, обратной реакции (1), составила 39.2 ккал/моль, что находится в хорошем согласии со значением 38 ккал/моль, определенным в работе [41]. Несколько отличающиеся результаты теоретического изучения обратной реакции (1) получены в работе [42], в которой приведены следующие значения: $\Delta H_a = 5.1$ ккал/моль ($\Delta H^\circ = -43.4$ ккал/моль) и в работе [43] – $\Delta H_a = 3.1$ ккал/моль (с интервалом значений энтальпии ΔH° от -37.4 до -40.1 ккал/моль). Различия между расчетными величинами энергии активации и теплового эффекта реакции (1) из работы [41], нашего исследования и данными из работ [42–44], по всей видимости, обусловлены использованием различных методов расчета.

Таблица 1. Параметры экстремумов на ППЭ системы $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$, рассчитанные методами V3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3

Система	ΔG^a , ккал/моль		ΔH^b , ккал/моль		ν_1^g , см^{-1}	
	V3LYP/6-31G(d)	CBS-QB3	V3LYP/6-31G(d)	CBS-QB3	V3LYP/6-31G(d)	CBS-QB3
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	0	0	0	0		
$[\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}]$	2.8	1.2	0.2	0.3		
TS1	16.1	15.4	9.6	8.9	–984.82	–934.78
$[\text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{H}_2]$	7.5	5.7	5.4	4.5		
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	3.5	2.5	4.8	3.8		
$[\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4]$	–3.6	2.5	0.08	0.06		
TS2	4.9	6.2	–0.4	0.6	–203.88	–309.2
C_2H_5	–34.1	–30.0	–39.6	–35.5		

^a Относительно величины энергии Гиббса исходных реагентов при $T = 298.15$ К.

^b Относительно величины энтальпии исходных реагентов при $T = 298.15$ К.

^g Мнимые частоты, указывающие на наличие переходного состояния.

Экспериментально измеренные величины энергетических параметров рассматриваемой реакции (1) приведены также в работах [45, 46]. Получены следующие оценочные значения: $\Delta H_a = 0.5\text{--}7.0$ ккал/моль [45] и $\Delta H^\circ = -39.6$ ккал/моль [46].

Приведенные выше результаты экспериментов и данные теоретических работ показывают, что, результатом конкуренции реакций (1) и (1a) должно быть образование преимущественно этильного радикала C_2H_5 . Поскольку в реальных процессах окислительной конверсии углеводородов и их производных всегда образуется атомарный кислород, то естественно ожидать, что он будет вступать во взаимодействие с алкильными радикалами, в частности с этильным радикалом, что может привести к образованию этоксильного радикала по следующей реакции:

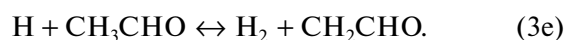
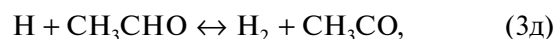
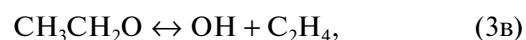
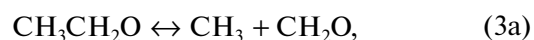


Тепловой эффект реакции присоединения атома кислорода к этильному радикалу с образованием этоксильного радикала, вычисленный на основе существующих данных [47–49], составляет $\Delta H^\circ = -91.72$ ккал/моль. Это значение хорошо согласуется с полученной нами методом CBS-QB3 величиной, равной -92.70 ккал/моль.

В связи с тем, что этоксильный радикал играет важную роль при окислительной конверсии углеводородов, была поставлена задача исследования поверхности потенциальной энергии этого радикала с целью установления возможных каналов его превращения. Результаты проведенных вычислений, направленных на поиск экстремумов на ППЭ системы $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, приведены в табл. 2. Из данных этой таблицы следует, что постреакционный комплексный ассоциат $[\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CHO}]$ реакции $\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{CHO}$ не удалось локализовать методом CBS-QB3. Для всех

остальных реакций комплексные ассоциаты были локализованы на соответствующих ППЭ как методом V3LYP, так и CBS-QB3. С целью выяснения причин обнаруженного несоответствия проведены дополнительные расчеты с использованием других методов теории функционала плотности — M062X/6-31G(d,p) и UwB97XD/6-31G(d,p), входящими в состав программного пакета Gaussian 16 [33]. Оба метода, как и метод V3LYP, показали наличие пост-реакционного комплексного ассоциата $[\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CHO}]$ реакции $\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{CHO}$. По всей видимости, такой результат, полученный для данной конкретной реакции методом CBS-QB3, связан со спецификой применяемого этой программой алгоритма. В проанализированных литературных источниках отсутствуют как теоретические, так и экспериментальные данные, свидетельствующие об обнаружении другими исследователями найденных нами ван-дер-ваальсовых комплексов.

Образовавшийся в реакции (2) этоксильный радикал $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ вследствие высокой химической активности может участвовать в реакциях мономолекулярного распада и изомеризации. В качестве вероятных реакций были проанализированы следующие:



На рис. 2 приведена диаграмма энтальпии, соответствующая сечениям ППЭ для реакции

Таблица 2. Относительные величины энтальпии и свободной энергии Гиббса экстремумов на ППЭ и значения мнимых частот переходных состояний системы C_2H_4-H-O , рассчитанные методами B3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3

Система	ΔH^a , ккал/моль		ΔG^b , ккал/моль		ν_1^c , cm^{-1}	
	B3LYP/6-31G(d)	CBS-QB3	B3LYP/6-31G(d)	CBS-QB3	B3LYP/6-31G(d)	CBS-QB3
$CH_3 + CH_2O$	14.70	11.58	2.99	1.14		
$H + CH_3CHO$	19.01	15.41	11.43	9.04		
$H_2 + CH_2CHO$	7.07	5.32	-1.38	-1.93		
$H_2 + CH_3CO$	2.58	-0.19	-6.58	-8.14		
$OH + C_2H_4$	33.62	25.42	23.76	16.78		
$[CH_3CHO \cdot H]$	18.84	16.13	15.36	13.53		
$[CH_3CO \cdot H_2]$	2.91	0.57	-1.76	-3.63		
$[H \cdot CH_3CHO]$	19.13	15.63	14.51	11.02		
$[H_2 \cdot CH_2CHO]$	7.90	*	1.57	*		
<i>cis</i> - CH_2CH_2OH	4.40	-2.69	3.97	-1.90		
<i>trans</i> - CH_2CH_2OH	5.7	-2.1	4.9	-1.7		
CH_3CH_2O	0	0	0	0		
TS5 ($CH_3CH_2O \leftrightarrow CH_2CH_2OH$)	31.39	27.98	31.92	29.71	-2019.62	-1986.17
TS3 ($CH_3CH_2O \leftrightarrow CH_3 + CH_2O$)	17.73	16.21	16.63	16.42	-301.86	-340.61
TS6 ($H + CH_3CHO \leftrightarrow$ $\leftrightarrow H_2 + CH_2CHO$)	22.39	23.22	21.85	23.83	-1388.79	-1304.39
TS4 ($CH_3CH_2O \leftrightarrow H + CH_3CHO$)	22.59	20.09	22.16	20.81	-815.03	-813.73
TS7 ($H + CH_3CHO \leftrightarrow$ $\leftrightarrow H_2 + COCH_3$)	17.27	17.96	16.26	17.82	-702.24	-128.34
TS8 (<i>cis</i> - $CH_2CH_2OH \leftrightarrow$ $\leftrightarrow trans$ - CH_2CH_2OH)	5.94	-1.92	5.60	-1.06	-275.28	-268.76

^a Относительно величины энтальпии исходных реагентов при $T = 298.15$ К.^b Относительно величины энергии Гиббса исходных реагентов при $T = 298.15$ К.^c Мнимые частоты, указывающие на наличие переходного состояния.* Комплекс $[H_2 \cdot CH_2CHO]$ не удалось локализовать методом CBS-QB3.

$C_2H_5 + O$. Как видно из этого рисунка, образование этоксильного радикала по реакции (2) протекает с нулевой энергией активации. Действительно, расчеты показали, что при изменении длины связи в аддукте $CH_3CH_2 \cdot O$ до значений $3.85 \text{ \AA}$ происходит монотонное возрастание полной энергии системы, что свидетельствует об отсутствии переходного состояния.

Радикал C_2H_5O может также образоваться при взаимодействии этилена с гидроксильным радикалом. На возможность такого канала указывается в работе [50]. Согласно нашим расчетам, такое направление возможно, но при этом реакция проходит через промежуточное образование радикала CH_2CH_2OH .

Из рис. 2 видно, что гидроксильный радикал, образующийся по реакции (3г) с $\Delta H^\circ = -2.7$ ккал/моль, может иметь две различающи-

еся пространственные структуры. На рис. 3 представлены структуры *cis*- и *trans*-конформеров этого радикала, а на рис. 2 и в табл. 2 приводятся их энергетические параметры.

Диаграмма на рис. 2 показывает, что существует также возможность мономолекулярного распада гидроксильного радикала по реакции



Рассчитанная энтальпия изомеризации *cis*-формы гидроксильного радикала с последующим распадом на этилен и гидроксильный радикал по реакции (4) составляет $\Delta H^\circ = 28.1$ ккал/моль.

Переходные состояния на ППЭ удалось локализовать для следующих реакций: (3е) с энергией активации 7.8 ккал/моль, (3а) с энергией активации 16.2 ккал/моль, (3б) с энергией активации 20.1 ккал/моль, (3г) с энергией активации

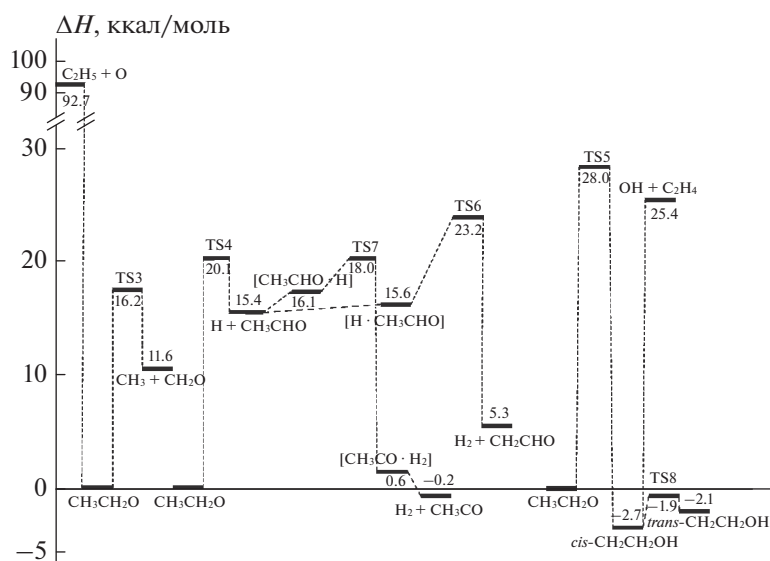


Рис. 2. Диаграмма энтальпии для реакционной системы $C_2H_5 + O$, рассчитанной методом CBS-QB3. Экстремумы ППЭ приведены относительно структуры CH_3CH_2O .

28.0 ккал/моль, (3д) с энергией активации 2.6 ккал/моль.

Как видно из рис. 2, реакция (3в) является сложной и протекает в две стадии через промежуточное образование радикала CH_2CH_2OH , который распадается затем на этилен и гидроксильный радикал. Реакция (3е) также может идти в две стадии — на первом (промежуточном) этапе в реакции распада (3б) образуются ацетальдегид и атом водорода, которые затем могут взаимодействовать по двум каналам. Как следует из рис. 2, энергия активации реакции (3е) равна 7.8 ккал/моль, а энтальпия — 10.1 ккал/моль.

Мономолекулярные реакции изомеризации этоксильного радикала (3г), распада по связи C—H на ацетальдегид и атом водорода (3б), а также по связи C—C на формальдегид и метильный радикал (3а) являются важными реакциями продолжения цепей при окислении углеводородов [51]. Величина энергии активации этих каналов

уменьшается в ряду $TS5 > TS4 > TS3$. Очевидно, что в таком же порядке должна расти вероятность мономолекулярных превращений этоксильного радикала. В частности, в работе [51] приведены следующие значения активационного барьера: для реакции (3а) — 17.1 ккал/моль, для реакции (3е) — 8.04 ккал/моль, а для реакции (3д) — 1.9 ккал/моль, что согласуется с полученными нами величинами.

Энергетический барьер образования *cis*-конформера гидроксипропилового радикала (28 ккал/моль) в результате изомеризации радикала C_2H_5O по реакции (3г) высок, что, скорее всего, является следствием возникновения напряжений в четырехчленной циклической структуре переходного состояния реакции внутримолекулярной миграции атома водорода. Для сравнения на рис. 4 приведены структуры этоксильного радикала и переходного состояния реакции (3г).

В последнее время реакция взаимодействия атомарного кислорода с этиленом привлекает большое внимание исследователей, поскольку она является фундаментальной и может служить прототипом реакций, в которых кислород присоединяется к двойной связи. Довольно подробно реакция $(^3O) + C_2H_4$ исследована в работах [52–56], в которых проведены исследования поверхности потенциальной энергии методами B3LYP, G3, CBS-QB3, G2M(CC, MP2). Получены данные относительно энтальпии возможных направлений реакции этилена с атомом кислорода.

В настоящей работе на ППЭ системы, описывающей взаимодействие атома кислорода с этиленом, обнаружен ряд ранее не исследованных

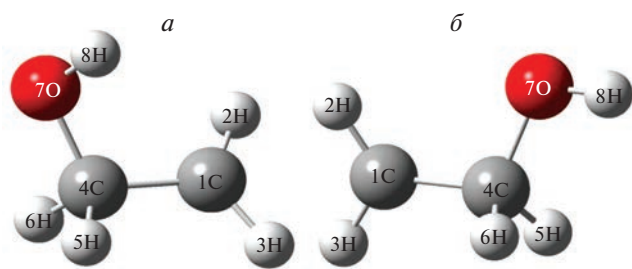


Рис. 3. Пространственные структуры конформеров (а, б) радикала CH_2CH_2OH , рассчитанные методом CBS-QB3.

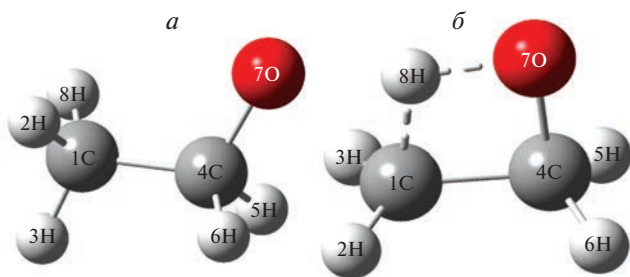
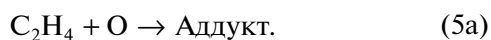
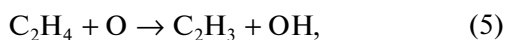


Рис. 4. Пространственные структуры этоксильного радикала (а) и переходного состояния (б) реакции $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{cis-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

переходных состояний. Проанализированы ППЭ следующих возможных реакций этилена с атомом кислорода:



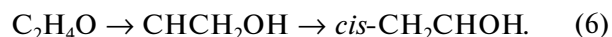
Расчеты методом CBS-QB3, проведенные в данной работе и представленные на рис. 5, показали, что энергия активации реакции (5), имеющей триплетное переходное состояние, составляет 9.0 ккал/моль, что близко к значению 11 ккал/моль, приведенному в работе [52].

Согласно нашим расчетам реакция присоединения атома кислорода к этилену в синглетном состоянии системы протекает с нулевой энергией активации, а в триплетном, по данным работы [52], она имеет сравнительно небольшую энергию активации, равную 1.3 ккал/моль. В то же время большая энергия связи C–H в молекуле этилена (~110.7 ккал/моль), приводит к высокой энергии активации реакции отрыва. Из вышеска-

занного следует, что реакция (5) не может конкурировать с реакцией (5a). Поэтому реакции, связанные с образованием и превращениями винильного радикала в дальнейшем не рассматривались. Величины энтальпии и свободной энергии Гиббса для экстремумов на ППЭ, а также значения мнимых частот переходных состояний системы $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}$, приведены в табл. 3.

В работе установлено, что результат реакции зависит от направления приближения триплетного атома кислорода к этилену и мультиплетности системы. При этом процесс протекает с нулевой энергией активации и может приводить к образованию бирадикала $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в возбужденном триплетном состоянии, либо к оксиду этилена $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, что было установлено ранее на основании экспериментальных исследований [53].

Оксид этилена, имеющий большое практическое значение, может участвовать в реакции изомеризации с превращением в виниловый спирт. Процесс протекает через образование промежуточного соединения по реакции



Энтальпия переходного состояния ΔH_a этого интермедиата из $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ составляет 70.5 ккал/моль, а ΔH_a изомеризации CHCH_2OH в $\text{cis-CH}_2\text{CHOH}$ равна 14.2 ккал/моль, т.е. обратимое превращение винилового спирта в оксид этилена не является одностадийным, а проходит через промежуточное состояние CHCH_2OH . Полученные нами результаты расчетов энергий всех экстремумов согласуются с данными теоретических исследований, приведенными в работах [53–56].

Локализован также интермедиат CH_2OCH_2 , который может образоваться из оксида этилена с

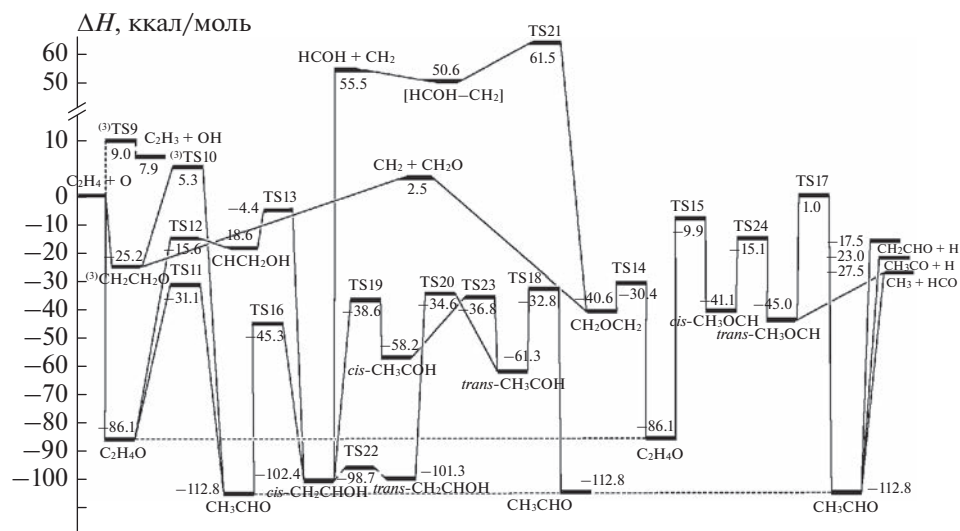


Рис. 5. Диаграмма энтальпии для реакционной системы $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}$, рассчитанной методом CBS-QB3.

Таблица 3. Относительные величины энтальпии (ккал/моль) и свободной энергии Гиббса (ккал/моль) для экстремумов на ППЭ и значения мнимых частот переходных состояний системы $C_2H_4 + O$, рассчитанные методами B3LYP/6-31G(d) и CBS-QB3

Система	B3LYP/6-31G(d)		CBS-QB3		ν_1^e, cm^{-1}	
	ΔH^a	ΔG^b	ΔH^a	ΔG^b	B3LYP/6-31G(d)	CBS-QB3
$C_2H_4 + O^*$	0	0	0	0		
$CH_2CH_2O^*$	-31.31	-23.69	-25.15	-17.54		
$C_2H_3 + OH$	11.44	9.37	7.88	5.82		
$HCOH + CH_2$	65.18	62.53	55.46	52.83		
$CH_3 + HCO$	-29.61	-33.30	-27.49	-31.13		
$CH_3CO + H$	-24.43	-24.47	-22.99	-23.03		
$CH_2CHO + H$	-19.93	-19.24	-17.50	-16.82		
$CH_2 + CH_2O$	11.71	9.08	2.53	-0.05		
C_2H_4O	-84.10	-74.49	-86.12	-76.53		
$CHCH_2OH$	-12.48	-3.52	-18.58	-9.68		
CH_2OCH_2	-39.56	-30.93	-40.61	-31.85		
CH_3CHO	-112.29	-103.70	-112.75	-104.15		
<i>cis</i> - CH_2CHOH	-96.57	-87.48	-102.36	-93.28		
<i>trans</i> - CH_2CHOH	-94.54	-85.77	-101.26	-92.44		
<i>cis</i> - CH_3COH	-54.47	-45.87	-58.17	-49.64		
<i>trans</i> - CH_3COH	-56.02	-47.60	-61.25	-52.93		
<i>cis</i> - CH_3OCH	-40.58	-31.96	-41.05	-32.50		
<i>trans</i> - CH_3OCH	-43.78	-35.09	-44.98	-36.34		
$[HCOH + CH_2]$	54.29	62.42	50.55	58.41		
TS9 ($C_2H_4 + O \leftrightarrow C_2H_3 + OH$)*	6.62	13.41	8.97	15.90	-842.49	-1172.74
TS10 ($CH_2CH_2O \leftrightarrow CH_3CHO$)*	0.63	8.82	5.34	13.47	-1779.30	-1700.91
TS11 ($C_2H_4O \leftrightarrow CH_3CHO$)	-19.26	-10.09	-31.09	-21.95	-731.56	-742.19
TS12 ($C_2H_4O \leftrightarrow CHCH_2OH$)	-10.46	-1.04	-15.57	-6.14	-1084.94	-1180.27
TS13 ($CHCH_2OH \leftrightarrow$ $\leftrightarrow cis-CH_2CHOH$)	-0.21	9.14	-4.44	4.89	-873.71	-878.54
TS14 ($C_2H_4O \leftrightarrow CH_2OCH_2$)	-22.34	-13.35	-30.37	-21.29	-595.63	-582.46
TS15 ($C_2H_4O \leftrightarrow cis-CH_3OCH$)	-6.36	3.09	-9.92	-0.50	-681.42	-617.56
TS16 ($CH_3CHO \leftrightarrow$ $\leftrightarrow cis-CH_2CHOH$)	-43.26	-33.90	-45.34	-36.01	-2200.32	-2181.65
TS17 ($CH_3CHO \leftrightarrow$ $\leftrightarrow trans-CH_3OCH$)	1.79	10.95	1.00	10.10	-837.76	-847.78
TS18 ($CH_3CHO \leftrightarrow$ $\leftrightarrow trans-CH_3COH$)	-28.34	-19.91	-32.75	-24.36	-1998.78	-2016.23
TS19 (<i>cis</i> - $CH_2CHOH \leftrightarrow$ $\leftrightarrow cis-CH_3COH$)	-29.12	-19.86	-34.56	-25.33	-1490.81	-1451.04
TS20 (<i>trans</i> - $CH_2CHOH \leftrightarrow$ $\leftrightarrow trans-CH_3COH$)	-31.82	-22.57	-38.60	-29.36	-1459.40	-1416.09
TS21 ($CH_2OCH_2 \leftrightarrow$ $\leftrightarrow HCOH + CH_2$)	68.89	77.70	61.49	70.24	-1476.44	-1459.73
TS22 (<i>cis</i> - $CH_2CHOH \leftrightarrow$ $\leftrightarrow trans-CH_2CHOH$)	-91.66	-82.36	-98.73	-89.44	-429.88	-440.18
TS23 (<i>cis</i> - $CH_3COH \leftrightarrow$ $\leftrightarrow trans-CH_3COH$)	-30.55	-22.02	-36.76	-28.23	-1124.67	-1108.06
TS24 (<i>cis</i> - $CH_3OCH \leftrightarrow$ $\leftrightarrow trans-CH_3OCH$)	-15.32	-6.79	-15.14	-6.62	-1007.29	-1029.98

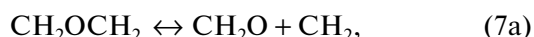
^a Относительно величины энтальпии исходных реагентов при $T = 298.15$ К.

^b Относительно величины энергии Гиббса исходных реагентов при $T = 298.15$ К.

^e Мнимые частоты, указывающие на наличие переходного состояния.

* Структуры локализованы в триплетном состоянии.

$\Delta H_a = 55.7$ ккал/моль. Образовавшийся бирадикал CH_2OSCH_2 может распадаться по реакциям



с формированием частиц НСОН и CH_2 , содержащих атомы углерода в двухвалентном состоянии. Из диаграммы на рис. 5 видно также, что энергетически более выгоден распад по реакции (7a). Распад по реакции (7) проходит через постреакционный комплекс $[\text{НСОН} \cdot \text{CH}_2]$.

Результаты проведенных расчетов не дают однозначных выводов о протекании тех или иных реакций. Тем не менее, полученные данные дают возможность оценочно ранжировать отдельные элементарные акты в процессах горения и окисления углеводородов и оценивать вероятность различных направлений превращения химических компонентов в исследуемых системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное квантовохимическое исследование сечений поверхности потенциальной энергии систем $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}$, локализация на ней различных реакционных интермедиатов и построение энтальпийных диаграмм возможных реакций позволяет сделать следующие выводы.

Этильный радикал образуется в результате реакции присоединения атома водорода к этилену, протекающей через образование промежуточного комплексного состояния $[\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4]$. В присутствии атомарного кислорода одним из путей превращения этильного радикала является его взаимодействие с атомом кислорода, приводящее к образованию этоксильного радикала. Анализ ППЭ показал, что основными путями превращения этоксильного радикала являются многоканальные реакции его мономолекулярного распада и изомеризации. В случае распада этоксильного радикала на ацетальдегид и атом водорода последние могут реагировать между собой по нескольким направлениям через образование трех различных ван-дер-ваальсовых комплексов. Для реакции взаимодействия этилена с атомарным кислородом на ППЭ локализован ряд ранее неизвестных интермедиатов и оценены вероятности возможных путей их превращения. Полученные данные дают возможность оценочно ранжировать отдельные элементарные акты с участием химических компонентов в процессах окислительной конверсии углеводородов.

Исследование выполнено в рамках совместного научного проекта при финансовой поддержке Комитетом по науке Республики Армения (проект 20RF-002) и Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 20-53-05001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ushakova A., Zatsepin V., Varfolomeev M., Emelyanov D. // J. Combust. 2017. V. 2017. Article 2526596; <https://doi.org/10.1155/2017/2526596>
2. Манташян А.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 18; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040105>
3. Pogosyan N.M., Pogosyan M.Dj., Arsentiev S.D., Tavadyan L.A., Strekova L.N., Arutyunov V.S. // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 3. P. 316; <https://doi.org/10.1134/S0965544120030172>
4. Grigoryan R.R., Arsentev S.D. // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 2. P. 187; <https://doi.org/10.1134/S096554412002005X>
5. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 35; <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030103>
6. Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 7.
7. Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Брюков М.Г., Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 3.
8. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В., Амосова Е.С., Варламов Д.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010131>
9. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098; <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
10. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648; <https://doi.org/10.1063/1.464913>
11. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
12. Montgomery Jr. J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W., Petersson G.A. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 6. P. 2822; <https://doi.org/10.1063/1.477924>
13. Nyden M.R., Petersson G.A. // Ibid. 1981. V. 75. № 4. P. 1843; <https://doi.org/10.1063/1.442208>
14. Petersson G.A., Al-Laham M.A. // Ibid. 1991. V. 94. № 9. P. 6081; <https://doi.org/10.1063/1.460447>
15. Petersson G.A., Tensfeldt T.G., Montgomery J.A. // Ibid. P. 6091; <https://doi.org/10.1063/1.460448>
16. Petersson G.A., Malick D.K., Wilson W.G., Ochterski J.W., Montgomery J.A., Frisch M.J. // Ibid. 1998. V. 109. № 24. P. 10570; <https://doi.org/10.1063/1.477794>

17. *Montgomery Jr. J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W., Petersson G.A.* // Ibid. 2000. V. 112. № 15. P. 6532; <https://doi.org/10.1063/1.481224>
18. *Arsentev S.D., Mantashyan A.A.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1980. V. 13. № 2. P. 125; <https://doi.org/10.1007/BF02074183>
19. *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazryan O.M., Arsentev S.D.* // Combustion and Flame. 1981. V. 43. P. 221; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90022-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90022-5)
20. *Манташян А.А., Едигарян Н.Г., Хачатрян Л.А., Арсентьев С.Д.* // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 1. С. 63.
21. *Yang K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 5. P. 719; <https://doi.org/10.1021/JA00864A007>
22. *Азатян В.В., Налбандян А.Б., Цуй М.-Ю.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. № 5. С. 1095.
23. *Jones W.E., Macknight S.D., Teng L.* // Chem. Rev. 1973. V. 73. № 5. P. 407; <https://doi.org/10.1021/CR60285A001>
24. *Dupuis M., Wendoloski J.J., Takada T., Lester Jr. W.A.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 1. P. 481; <https://doi.org/10.1063/1.442748>
25. *Fueno T., Takahara Y., Yamaguchi K.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 167. № 4. P. 291; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)87170-V](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)87170-V)
26. *Smith B.J., Nguyen M.T., Bouma W.J., Radom L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 6452; <https://doi.org/10.1021/ja00017a015>
27. *Jursic B.S.* // THEOCHEM. 1999. V. 492. № 1–3. P. 85; [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(99\)00123-2](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(99)00123-2)
28. *West A.C., Kretchmer J.S., Sellner B., Park K., Hase W.L. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 45. P. 12663; <https://doi.org/10.1021/jp905070z>
29. *Wortmann-Saleh D., Engels B., Peyerimhoff S.D.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 38. P. 9541; <https://doi.org/10.1021/J100089A029>
30. *West A.C., Lynch J.D., Sellner B., Lischka H., Hase W.L. et al.* // Theor. Chem. Acc. 2012. V. 131. Article 1123; <https://doi.org/10.1007/s00214-012-1123-0>
31. *West A.C., Lynch J.D., Sellner B., Lischka H., Hase W.L. et al.* // Ibid. Article 1279; <https://doi.org/10.1007/s00214-012-1279-7>
32. *Westley F., Heron J.T., Cvetanovic R.J., Hampson R.F., Mallard W.G.* NIST Standard Reference Database 17, Version 3.0. Gaithersburg, MD, USA National Institute of Standards and Technology, 1991.
33. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J.* Gaussian 16, Revision C.01. Wallingford. CT: Gaussian, Inc., 2016.
34. *Dennington R., Keith T.A., Millam J.M.* GaussView, Version 6.1. Shawnee Mission, KS: Semichem Inc., 2019.
35. *Asatryan R., Davtyan A., Khachatryan L., Dellinger B.* // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 11198; <https://doi.org/10.1021/jp0530471>
36. *Asatryan R.S., Davtyan A.H., Khachatryan L.A., Dellinger B.* // Organohalogen Compd. 2002. V. 56. P. 277.
37. *Jursic B.S.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1997. V. 2. Issue 3. P. 637; <https://doi.org/10.1039/A603269I>
38. *Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J.* // J. Comput. Chem. 1996. V. 17. № 1. P. 49; [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19960115\)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19960115)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0)
39. *Peng C., Schlegel H.B.* // Isr. J. Chem. 1993. V. 33. P. 449; <https://doi.org/10.1002/IJCH.199300051>
40. *Agarwal J., Turney J.M., Schaefer H.F.* // J. Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. № 20. P. 2587; <https://doi.org/10.1021/jz201124j>
41. *Schlegel H.B., Bhalla K.C., Hase W.L.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 25. P. 4883; <https://doi.org/10.1021/J100222A010>
42. *Feng Y., Niiranen J.T., Benosura A., Knyazev V.D., Gutman D. et al.* // Ibid. 1993. V. 97. P. 871.
43. *Hase W.L., Schlegel H.B., Balbyshev V., Page M.* // Ibid. 1996. V. 100. № 13. P. 5354; <https://doi.org/10.1021/jp9528875>
44. *Hase W.L., Schlegel H.B.* // Ibid. 1982. V. 100. P. 5354; <https://doi.org/10.1021/JP9528875>
45. *Jones W.E., Macknight S.D., Teng L.* // Chem. Rev. 1973. V. 73. № 5. P. 407; <https://doi.org/10.1021/CR60285A001>
46. *Franklin J.L., Dillard J.G., Rosenstock H.M., Herron J.T., Draxl K., Field F.H.* Ionisation potentials, appearance potentials, and heats of formation of gaseous positive ions (NSRDS–NRS26). Washington: US National Bureau of Standards, 1969.
47. *Ruscic B., Pinzon R.E., Morton M.L., Srinivasan N.K., Su M.-C. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 21. P. 6592; <https://doi.org/10.1021/JP056311J>
48. *Berkowitz J., Ellison G.B., Gutman D.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 11. P. 2744; <https://doi.org/10.1021/j100062a009>

49. *Ruscic B., Boggs J.E., Burcat A. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. № 2. P. 573;
<https://doi.org/10.1063/1.1724828>
50. *Golden D.M.* // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. № 17. P. 4259;
<https://doi.org/10.1021/jp302009t>
51. <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>
52. *Nguyen T.L., Vereecken L., Hou X.J., Nguyen M.T., Peeters J.* // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 33. P. 7489;
<https://doi.org/10.1021/JP052970K>
53. *Knyazev V.D., Arutyunov V.S., Vedenev V.I.* // Intern. J. Chem. Kinet. 1992. V. 24. № 6. P. 545;
<https://doi.org/10.1002/KIN.550240605>
54. *Li X., Jasper A.W., Zádor J., Miller J.A., Klippenstein S.J.* // Proc. Combust. Inst. 2016. V. 36. № 1. P. 219;
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.053>
55. *Fu B., Han Y.C., Bowman J.M., Leonori F., Balucani N. et al.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 22. P. 22A532;
<https://doi.org/10.1063/1.4746758>
56. *Hu W., Lendvay G., Maiti B., Schatz G.C.* // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 10. P. 2093;
<https://doi.org/10.1021/jp076716z>

УДАРНОЕ УШИРЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ПРИ МЕДЛЕННЫХ АТОМНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

© 2023 г. С. Я. Уманский^{1*}, С. О. Адамсон¹, А. С. Ветчинкин¹, М. А. Деминский², О. А. Ольхов¹,
Ю. А. Чайкина¹, А. И. Шушин¹, М. Г. Голубков¹

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

²ООО “Кинтех Лаб”, Москва, Россия

*E-mail: unan43@mail.ru

Поступила в редакцию 04.10.2022;

после доработки 10.11.2022;

принята в печать 21.11.2022

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется многоуровневому моделированию сложных газофазных физико-химических процессов, протекающих в атмосфере, при горении и в плазмохимических установках. Одним из важнейших микроскопических процессов, определяющих перенос излучения в указанных системах, является уширение спектральных линий при столкновениях излучающих атомов с атомами в основном состоянии. В данной работе предложена формулировка единой франк-кондоновской теории уширения спектральных линий в газах в терминах теории медленных атомных столкновений и неадиабатических переходов. Это позволяет по виду адиабатических потенциальных кривых сталкивающихся атомов выбирать наиболее эффективные каналы приводящих к уширению столкновений и на этой основе применять достаточно простые модели, разработанные в теории неадиабатических переходов. В качестве примера использования такого подхода проведены расчеты центра и крыльев контура спектральной линии излучения $\text{Ar}(^3P_1) \rightarrow \text{Ar}(^1S_0)$ возбужденных атомов аргона в собственном газе.

Ключевые слова: излучение, уширение линии, межатомное взаимодействие, упругое рассеяние, контур спектральной линии, неадиабатический переход.

DOI: 10.31857/S0207401X23040143, **EDN:** MXJCSX

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все больший интерес привлекает многоуровневое теоретическое моделирование сложных газофазных физико-химических процессов, протекающих в атмосфере, при горении и в плазмохимических приборах [1–9]. Оно позволяет существенно ускорить и удешевить разработку и практическую реализацию диагностических схем и технологических установок. Это моделирование включает:

1) построение схемы микроскопических процессов (химических реакций, процессов ионизации и передачи энергии при столкновениях, излучения и поглощения света, уширения спектральных линий);

2) квантовохимические расчеты взаимодействий атомов и молекул между собой и с электронами и фотонами;

3) расчеты сечений и констант скорости этих процессов;

4) решение задачи о макроскопической эволюции плазмохимической системы при заданных

внешних воздействиях (например, внешнее электрическое поле) и геометрических параметрах системы.

Важнейшим микроскопическим процессом в плазмохимической системе является уширение спектральных линий при столкновениях излучающих атомов с входящими в систему атомами в основном состоянии. Теория уширения спектральных линий при столкновениях между тяжелыми частицами весьма сложна. Это утверждение справедливо даже для низких плотностей газа, когда можно учитывать только парные соударения. В этом простейшем случае существуют различные теоретические подходы, модели и приближения. Для установления соотношений между ними были предприняты значительные усилия [10–17].

В настоящее время можно считать, что только единая франк-кондоновская теория (ЕФКТ) уширения спектральных линий при не очень высоких давлениях прошла достаточно надежную практическую проверку и стала общепринятой

[18–25]. Эта теория единым образом описывает и ударный центр линии, и ее крылья, определяемые так называемым статистическим механизмом. Последний термин имеет историческое происхождение и обязан ранним приближенным подходом к расчету крыльев линии [10]. Следует отметить, что ЕФКТ получила дополнительное обоснование в рамках формализма, использующего тетрадный оператор рассеяния [26–28]. Этот формализм применим для описания процессов рассеяния и релаксации с участием микроскопических систем как в стационарных состояниях, описываемых волновыми функциями, так и в нестационарных состояниях, описываемых матрицей плотности.

Ударный центр линии традиционно описывается лоренцевским контуром. При этом его ширина определяется параметрами, характеризующими силу взаимодействия между сталкивающимися атомами при больших межъядерных расстояниях. Подробное обсуждение способов оценки этих параметров с явным учетом вырождения излучающего состояния можно найти в работах [29, 30].

Характеристики крыльев спектральных линий определяются межатомными взаимодействиями на межъядерных расстояниях порядка “радиуса” атома, где поведение потенциальных кривых может быть достаточно сложным. Оно описывается набором параметров, характеризующих электронные состояния излучающих атомов и атомов среды. Поэтому возможны различные варианты поведения крыльев спектральных линий. В работах [29, 30] было проведено качественное обсуждение этого вопроса в рамках полуклассического приближения и даны некоторые оценки, касающиеся значений отклонений частот излучения от центра линии, при которых начинается резкое уменьшение интенсивности излучения. В данной работе обсуждается связь этих оценок с характером электронных состояний излучающих атомов квазимолекулы.

Цель данного исследования состоит в формулировке ЕФКТ уширения линии в терминах хорошо развитой квазиклассической теории неадиабатических переходов при медленных атомных столкновениях [31, 32]. Такая формулировка позволяет по виду потенциалов взаимодействия атомов определить характерные области межъядерных расстояний, вносящих основной вклад в константу скорости уширения линии, и без трудоемких расчетов выделить наиболее важные каналы процесса. В качестве иллюстрации рассмотрен процесс уширения линий излучения Ag в собственном газе.

2. КОНТУР СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ В РАМКАХ ЕФКТ

Во всех последующих рассуждениях предполагается, что физические условия (плотность газа и температура) таковы, что можно пренебречь радиационным и доплеровским механизмами уширения спектральных линий. Условия, при которых эти механизмы могут быть существенны, подробно обсуждаются в работе [10]. В общих формулах далее, если не оговорено особо, используется система единиц СГС.

2.1. Предположения, на которых основывается ЕФКТ

Основная идея ЕФКТ заключается в том, что ударный контур линии излучения определяется частотным распределением вероятностей спонтанных свободно-свободных радиационных переходов при столкновениях излучающего атома с атомами среды. Переходы происходят в газовой системе S , состоящей из излучающих атомов A^* и инертных атомов X . В частном случае атом X может быть самым атомом A в основном состоянии.

Эта теория базируется на следующих предположениях:

1. *Поступательные степени свободы газовой системы S находятся в термодинамическом равновесии с температурой T .* Это равновесие поддерживается столкновениями между составляющими систему S атомами.

2. *Важны только парные соударения.*

Для справедливости второго предположения необходимо, чтобы время τ_{coll} нахождения атомов A^* и X в области их сильного взаимодействия при столкновении было много меньше времени τ_{gk} между столкновениями пары атомов A^* и X , находящихся в этой области с другими атомами X . Столкновениями с другими атомами A^* можно пренебречь вследствие их малой концентрации. Когда газ находится в термических условиях,

$$\tau_{coll} \approx 10^{-13} L_{coll} \left(\frac{\mu}{T} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

$$\tau_{gk} \approx 10^{-11} \frac{(\mu_{AX,X} T)^{1/2}}{p L_{coll}^2}. \quad (2)$$

Здесь L_{coll} — протяженность области сильного взаимодействия атомов A^* и X , заданная в Å; μ — приведенная масса атомов A^* и X и $\mu_{AX,X}$ — приведенная масса локализованной в этой области пары атомов A^* и X и атома X , заданные в а.е.м.; T — температура газа в К; p — давление газа в атм. Оценки по формулам (1) и (2) с характерными для представляющих интерес систем величинами

входящих в них параметров дают, что $\frac{\tau_{coll}}{\tau_{gk}} \approx 10^{-3}$.

Поэтому можно считать, что для таких систем приближение парных столкновений применимо.

3. *Вырожденные состояния излучающих атомов A^* заселены равновероятно.*

Это предположение основывается на том, что при не слишком низких давлениях газа характерные времена между столкновениями атома A^* с атомами X , приводящими к переходам между вырожденными состояниями, существенно меньше характерных излучательных времен жизни A^* .

4. *Переходы между различными участвующими в радиационном переходе адиабатическими электронными состояниями квазимолекулы, обусловленные относительным движением атомов, можно не учитывать.*

Влияние неадиабатических эффектов ранее довольно активно обсуждалось в литературе [33–36]. В отличие от предположений 1 и 2 проведенные исследования показали, что нельзя дать какого-либо общего критерия обоснованности пренебрежения неадиабатическими эффектами. Однако детальные расчеты столкновительного уширения спектральных линий для ряда конкретных систем с явным учетом этих эффектов показали, что они практически не влияют на форму контура спектральных линий в процессах излучения. При этом оказывается, что индуцированные столкновениями переходы между компонентами тонкой структуры и деполаризация являются существенными при поглощении поляризованного света [31, 32].

5. *Полное излучение практически полностью определяется лоренцевским ударным центром.* Детальное обсуждение этого предположения можно найти в работе [10].

2.2. Адиабатические электронные состояния и потенциальные кривые квазимолекул

Как следует из сказанного выше, для практического применения ЕФКТ прежде всего необходима информация об адиабатических электронных состояниях и потенциальных кривых квазимолекулы A^*X .

Изолированный возбужденный атом A^* в начальном состоянии $|i\rangle$ с энергией ε_i в результате дипольного взаимодействия с вакуумом электромагнитного поля переходит из этого состояния в конечное состояние $|f\rangle$ с энергией $\varepsilon_f < \varepsilon_i$. За нуль отсчета энергии атома A^* принимается энергия его основного состояния. Здесь i и f – наборы квантовых чисел, характеризующих начальное и конечное состояния атома. Уровни энергии ε_i и ε_f , вообще говоря, вырождены. Кратности вы-

рождения g_i и g_f определяются соответствующими квантовыми числами полного углового момента j_i и j_f : $g_i = 2j_i + 1$, $g_f = 2j_f + 1$. В дальнейшем для простоты будем предполагать, что $j_f = 0$. В процессе этого перехода происходит излучение фотона с циклической частотой $\omega_{if} = \varepsilon_i - \varepsilon_f / \hbar$ в оптической или ультрафиолетовой областях спектра.

Атом A^* взаимодействует с атомом X , находящимся в невырожденном состоянии $|g\rangle$, энергия которого принимается за нуль отсчета. Это приводит к возникновению набора адиабатических электронных волновых функций $\Psi_{i\alpha}(\mathbf{r}_{el}, R)$ и $\Psi_f(\mathbf{r}_{el}, R)$, коррелирующих при межъядерном расстоянии $R \rightarrow \infty$ с электронными состояниями $|i\rangle \times |g\rangle$ и $|f\rangle \times |g\rangle$ пары невзаимодействующих атомов A^* и X . Здесь $\mathbf{r}_{el}$ – совокупность координат электронов квазимолекулы A^*X . Набор квантовых чисел α характеризует адиабатические электронные состояния квазимолекулы A^*X , коррелирующие с состояниями $|i\rangle \times |g\rangle$. В этот набор входит Ω – абсолютное значение проекции полного электронного углового момента квазимолекулы на ее ось. Если $\Omega > 0$, то соответствующее адиабатическое электронное состояние квазимолекулы двукратно вырождено, а если $\Omega = 0$, то это состояние невырождено. Подробное описание правил корреляции адиабатических электронных состояний с состояниями разделенных атомов можно найти в работе [32]. Адиабатическим электронным состояниям с волновыми функциями $\Psi_{i\alpha}(\mathbf{r}_{el}, R)$ и $\Psi_f(\mathbf{r}_{el}, R)$ отвечают потенциальные кривые $U_{i\alpha}(R)$ и $U_f(R)$, которые в дальнейшем удобно представить в следующем виде:

$$U_{i\alpha}(R) = u_{i\alpha}(R) + \varepsilon_i, \quad U_f(R) = u_f(R) + \varepsilon_f, \quad (3)$$

где $u_{i\alpha}(R) \rightarrow 0$ и $u_f(R) \rightarrow 0$ при $R \rightarrow \infty$.

Адиабатические потенциальные кривые могут быть двух типов (см. рис. 1):

1. притягивающая потенциальная кривая $U_{iAtt}(R)$. При $R = R_{Att} \approx 1 \text{ \AA}$ на этой кривой есть потенциальная яма с глубиной, существенно превышающей глубину ван-дер-ваальсовой потенциальной ямы, присутствующей, например, в случае взаимодействия атомов инертных газов.

2. отталкивательная потенциальная кривая (кривые $U_{iRep}(R)$ и $U_{fRep}(R)$ на рис. 1). Потенциальные кривые $U_f(R)$ в случае атома X в невырожденном основном состоянии имеют, как правило, отталкивательный характер. В случае, когда атомы A и X различны, при межъядерных расстояниях, существенно превышающих их размеры, все-

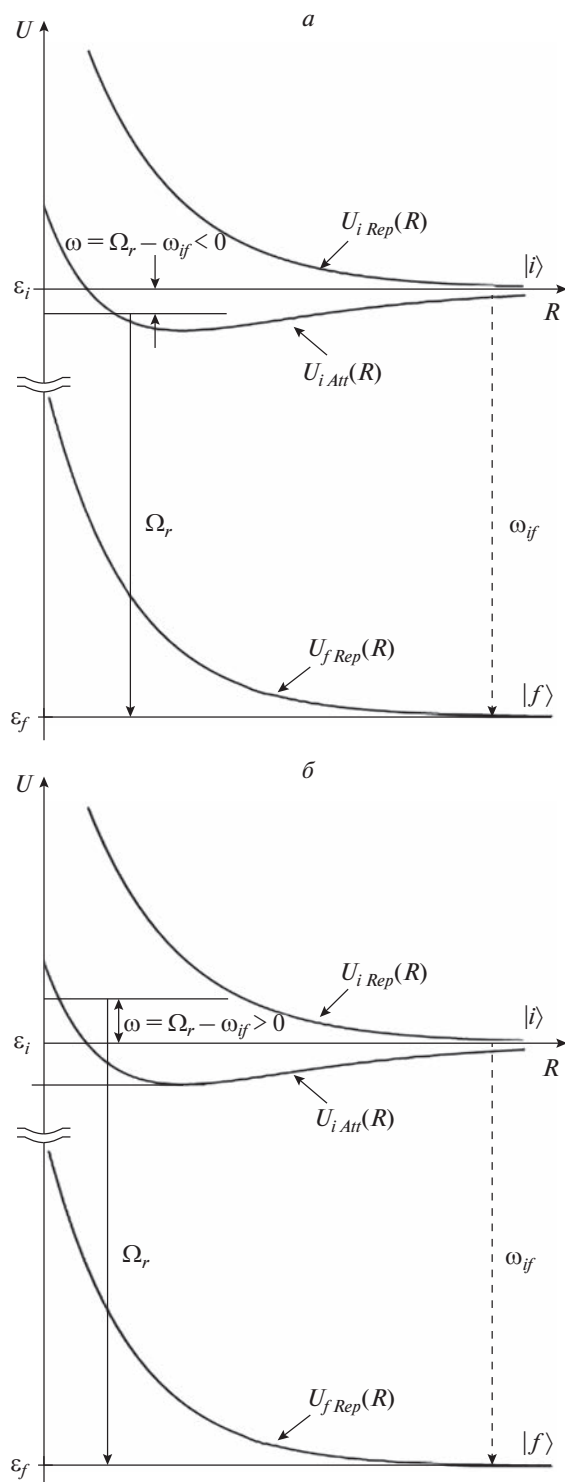


Рис. 1. Характерные потенциальные кривые и схема формирования крыльев спектра излучения: *a* – красное крыло, *б* – голубое крыло.

где имеет место притягивающее $\propto R^{-6}$ дисперсионное взаимодействие. Если атом *X* – это атом *A* в основном состоянии, то между атомами *X* и *A**

имеет место $\propto R^{-3}$ диполь-дипольное взаимодействие. Подробное обсуждение характера потенциальных кривых двухатомных квазимолекул можно найти в работе [32].

2.3. Общее выражение для контура спектральной линии в рамках ЕФКТ

С учетом предположений, выдвинутых в п.2.1, выражение для контура линии перехода $F_{if}(\omega, t)$ в ЕФКТ [18–25] можно представить в следующем виде:

$$F_{if}(\omega, T) = \frac{1}{\pi \omega^2 + Q_{if}(0, T)^2}, \quad (4)$$

$$Q_{if}(\omega, T) = n_X \sum_{\alpha} G(i\alpha \rightarrow f) K_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, T), \quad (5)$$

$$K_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, T) = \langle w \rangle \int_0^{\infty} \frac{e_i de_i}{(k_B T)^2} \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) \sigma_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i), \quad (6)$$

где n_X – концентрация атомов *X*, $\langle w \rangle = (8k_B T / \pi \mu)^{1/2}$ – тепловая относительная скорость атомов *A** и *X*, e_i – кинетическая энергия относительного движения на бесконечности в канале $i\alpha$, а $\sigma_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i)$ – сечение уширения. Следует отметить, что такой простой вид функция $F_{if}(\omega, t)$ имеет в пренебрежении вызванным столкновениями сдвигом центра контура спектральной линии. Оценки, приведенные в работе [10], показывают, что этот сдвиг существенно меньше, чем ширина лоренцевского ударного центра линии.

Определяющая контур линии функция $Q_{if}(\omega, t)$ может быть интерпретирована как полная скорость свободно-свободных радиационных переходов на частоте $\Omega_r = \omega_{if} + \omega$ при столкновениях излучающего атома с атомами среды. Входящая в выражение (5) для $Q_{if}(\omega, t)$ величина $G(i\alpha \rightarrow f)$ – статистический вес, который приписывается каждой паре потенциальных кривых $U_{i\alpha}(R)$ и $U_f(R)$. Явное выражение для $G(i\alpha \rightarrow f)$ выводится с использованием приведенных выше предположений 3 и 4 и имеет следующий вид:

$$G(i\alpha \rightarrow f) = \frac{N(i\alpha \rightarrow f)_{AX}}{N(i \rightarrow f)}. \quad (7)$$

Здесь $N(i \rightarrow f)$ – полное число разрешенных дипольных переходов из состояний свободного атома *A* с энергией ϵ_i в состояние с энергией ϵ_f в свободном атоме *A*, а $N(i\alpha \rightarrow f)_{AX}$ – число разрешенных дипольных переходов с $\Omega = 0, \pm 1$ между адиабатическими электронными состояниями ква-

зимолекулы с потенциальными кривыми $U_{i\alpha}(R)$ и $U_f(R)$.

В газовой системе S атомы A^* излучают в широком спектре частот Ω_r . Ту часть спектра, в которой $\omega = \Omega_r - \omega_{if} < 0$, называют красным крылом спектральной линии, а где $\omega = \Omega_r - \omega_{if} > 0$ – голубым (см. рис. 1). Согласно закону сохранения энергии излучение с частотой Ω_r , отличающейся от частоты излучения ω_{if} изолированного атома A^* , может иметь место, только если в процессе излучения происходит обмен энергией между электронными и ядерными степенями свободы при столкновениях атома A^* с атомами среды X . В свою очередь, эти степени свободы связаны между собой слабым взаимодействием с вакуумом электромагнитного поля. При этом следует отметить, что расчет константы скорости уширения $K_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, T)$ сводится к расчету факторов Франка–Кондона в непрерывном спектре.

Развитый в работе [25] подход к расчету факторов Франка–Кондона позволяет сделать метод ЕФКТ физически наглядным, поскольку в рамках этого подхода сечение уширения $\sigma_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i)$ и константа скорости уширения $K_{i\alpha \rightarrow f}(\omega)$ совпадают с рассчитанными в первом порядке метода искаженных волн сечением и константой скорости неадиабатического перехода в модельной двухуровневой задаче рассеяния (см. [31, 32]).

Отвечающая этой задаче пара связанных радиальных уравнений имеет следующий вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2} + U_{i\alpha}(R) - e_i \right] \Phi_{i\alpha}(R, \ell) = -V_{i\alpha, f}(R) \Phi_f(R, \ell), \quad (8)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2} + U_{f, \omega}(R) - e_i \right] \Phi_f(R, \ell) = -V_{f, i\alpha}(R) \Phi_{i\alpha}(R, \ell), \quad (9)$$

где

$$V_{i\alpha, f}(R) = \frac{D_{i\alpha, f}(R)}{\sqrt{2D_{i\alpha, f}(\infty)}} \Delta U_{i\alpha, f}(R), \quad (10)$$

$$D_{i\alpha, f}(R) = \int \Psi_{i\alpha}^*(\mathbf{r}_{el}, R) \mathbf{D} \Psi_f(\mathbf{r}_{el}, R) d\mathbf{r}_{el}, \quad (11)$$

$$\Delta U_{i\alpha, f}(R) = U_{i\alpha}(R) - U_f(R), \quad (12)$$

$$U_{f, \omega}(R) = U_f(R) + \hbar\omega. \quad (13)$$

Здесь $\mathbf{D}$ – оператор дипольного момента квазимолекулы A^*X . Наличие матричного элемента дипольного момента $D_{i\alpha, f}(R)$ в выражении (10) отражает тот факт, что обмен энергией между электронными и ядерными степенями свободы

обеспечивается их связью с вакуумом электромагнитного поля. Следует подчеркнуть, что в приведенных выше выражениях (8)–(13) с самого начала предполагается, что в силу большой массы атомов и достаточно высоких температур, представляющих практический интерес, уширение определяется столкновениями, обладающими большими значениями орбитальных квантовых чисел ℓ относительного движения. Поэтому возможное в силу излучательных правил отбора различие на ± 1 между радиальными волновыми функциями с орбитальными квантовыми числами ℓ в каналах $i\alpha$ и f здесь не учитывается. Следует также отметить, что в выражении (10) для $V_{i\alpha, f}(R)$ нет явного малого параметра, который характеризует слабую связь квазимолекулы A^*X с вакуумом электромагнитного поля. Это обусловлено тем, что контур линии перехода $F_{if}(\omega)$ нормирован на единицу.

Сечение уширения в (6) имеет вид

$$\sigma_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{\pi(2\ell+1)}{k_i^2} P_{i\alpha \rightarrow f}(\ell, \omega, e_i), \quad (14)$$

где вероятность перехода $i\alpha \rightarrow f$ представляется как

$$P_{i\alpha \rightarrow f}(\ell, \omega, e_i) = |S_{i\alpha \rightarrow f}(\ell, \omega, e_i)|^2. \quad (15)$$

Здесь $S_{i\alpha \rightarrow f}(\ell, \omega, e_i)$ – недиагональный элемент матрицы рассеяния, отвечающей модельной задаче (8), (9).

В первом порядке метода искаженных волн (см., например, [32])

$$S_{i\alpha \rightarrow f}(\ell, \omega, e_i) = \frac{4}{\hbar} \exp[i\delta_{i\alpha}(e_i, \ell) + i\delta_f(e_f(e_i, \omega), \ell) - i\pi/2] \times \Theta[e_f(e_i, \omega)] \int_0^{\infty} \Phi_{i\alpha}(R, e_i, \ell) V_{i\alpha, f}(R) \Phi_f(R, e_f(e_i, \omega), \ell) dR. \quad (16)$$

Здесь e_i и $e_f(e_i, \omega) = e_i - \hbar\omega$ – величины кинетической энергии относительного движения в каналах i и f , соответственно; $\delta_{i\alpha}(e_i, \ell)$ и $\delta_f(e_f(e_i, \omega), \ell)$ – фазы упругого рассеяния в каналах $i\alpha$ и f ; $\Theta[e_f(e_i, \omega)]$ – ступенчатая функция Хевисайда:

$$\Theta[x] = \begin{cases} 1, & x \geq 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases} \quad (17)$$

Заметим, что величина e_f обеспечивает выполнение закона сохранения энергии при излучении фотона с частотой $\Omega_r \neq \omega_{if}$.

Принадлежащие континууму радиальные волновые функции $\Phi_{i\alpha}(R, e_i, \ell)$ и $\Phi_f(R, e_f(e_i, \omega), \ell)$ относительного движения атомов A^* и X в поле по-

Таблица 1. Уровни энергии Ar и параметры радиационно-го перехода [38]

Канал	Состояние	Энергия, см ⁻¹	λ_{if} , Å	A_{if} , 10 ⁸ с ⁻¹
i	$3p^5 4s(^3P_1)$	93751	1067	1.32
f	$3p^6(^1S_0)$	0		

тенциалов $U_{i\alpha}(R)$ и $U_{f,\omega}(R)$ (см. (3), (13) и рис. 1) удовлетворяют уравнениям (8) и (9), в которых матричный элемент $V_{i\alpha,f}(R)$ связи между каналами положен равным нулю. Функции $\phi_{i\alpha}(R, e_i, \ell)$ и $\phi_f(R, e_f(e_i, \omega), \ell)$ нормированы следующим образом:

$$\begin{aligned} & \phi_{i\alpha}(e_i, \ell, R)_{R \rightarrow \infty} \rightarrow \\ & \rightarrow \left(\frac{\mu}{\hbar k_i} \right)^{1/2} \sin \left\{ k_i R - \frac{\pi \ell}{2} + \delta_{i\alpha}(e_i, \ell) \right\}, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} & \phi_f[e_f(e_i, \omega), \ell, R]_{R \rightarrow \infty} \rightarrow \\ & \rightarrow \left(\frac{\mu}{\hbar k_f} \right)^{1/2} \sin \left\{ k_f R - \frac{\pi \ell}{2} + \delta_f[e_f(e_i, \omega), \ell] \right\}, \end{aligned} \quad (19)$$

где волновые числа относительного движения атомов A* и X в каналах i и f записываются соответственно как

$$k_i = (2\mu e_i)^{1/2} / \hbar, \quad k_f = [2\mu e_f(e_i, \omega)]^{1/2} / \hbar. \quad (20)$$

Если не рассматривать слишком низкие температуры, то вычисление $\sigma_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i)$ можно существенно упростить. В этом случае столкновения между атомами газа происходят в квазиклассических условиях и в сумму (14) вносит вклад большое число волн, причем величина $|S_{i\alpha \rightarrow f}(\ell, \omega, e_i)|^2$ плавно зависит от ℓ . Поэтому $S_{i\alpha \rightarrow f}(\ell, \omega, e_i)$ и $P_{i\alpha \rightarrow f}(\ell, \omega, e_i)$ можно заменить на $S_{i\alpha \rightarrow f}(b, \omega, e_i)$ и $P_{i\alpha \rightarrow f}(b, \omega, e_i)$, где $b = (\ell + 1/2)/k_i$ — прицельный параметр. Соответственно, суммирование по ℓ в (14) можно заменить интегрированием по b , т.е.

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{\pi(2\ell+1)}{k_i^2} \rightarrow \int_0^{\infty} 2\pi b db. \quad (21)$$

Этот вопрос подробно обсуждается в работах [31, 32]. Ниже всюду будет использоваться описанная замена.

Заканчивая обсуждение общей формулировки ЕФКТ, отметим следующее. Из выражения (4) следует, что $Q_{if}(0, T)$ имеет смысл полуширины $\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}$ лоренцевского центра спектрального контура (см., например, [10]). С другой стороны, в работах [25, 37] получены общие формулы для спек-

тральной интенсивности спонтанного свободно-свободного излучения при парных столкновениях в рассматриваемой здесь газовой системе S при $\omega^2 \gg Q_{if}(0, T)^2$. Оказывается, что эта интенсивность пропорциональна $\frac{1}{\pi} \frac{Q_{if}(\omega, T)}{\omega^2}$ (см. (4)), где $Q_{if}(\omega, T)$ дается формулами (5), (6) и (14), и представляет собой крылья спектрального контура (4). Учитывая этот факт и предположение 5 можно интерпретировать основную формулу ЕФКТ (4) как интерполяцию между ударным лоренцевским центром спектрального контура и его крыльями.

3. КОНТУР СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ ИЗЛУЧЕНИЯ $\text{Ar}(^3P_1) \rightarrow \text{Ar}(^1S_0)$ В СОБСТВЕННОМ ГАЗЕ

3.1. Адиабатические электронные состояния, потенциальные кривые, дипольные моменты перехода

Излучающие атомы $\text{Ar}(^3P_1)$ составляют малую примесь в газе, состоящем из атомов $\text{Ar}(^1S_0)$ в основном состоянии. Уровни энергии $\text{Ar}(^3P_1)$ и $\text{Ar}(^1S_0)$ и характеристики радиационного перехода $\text{Ar}(^3P_1) \rightarrow \text{Ar}(^1S_0)$ приведены в табл. 1 [38]. Уширение линии этого перехода происходит в результате столкновений атома $\text{Ar}(^3P_1)$ с атомами $\text{Ar}(^1S_0)$.

Контур линии перехода определяется адиабатическими потенциальными кривыми, коррелирующими при $R \rightarrow \infty$ с уровнем энергии пар невзаимодействующих атомов $\text{Ar}^{(1)}(^3P_1) + \text{Ar}^{(2)}(^1S_0)$ и $\text{Ar}^{(1)}(^1S_0) + \text{Ar}^{(2)}(^1S_0)$; здесь $\text{Ar}^{(1)}$ и $\text{Ar}^{(2)}$ — разные атомы Ar. При сближении $\text{Ar}^{(1)}(^3P_1)$ и $\text{Ar}^{(2)}(^1S_0)$ формируются два оптически активных адиабатических электронных состояния. Это невырожденное нечетное эксимерное состояние $|0_u^+\rangle$ с $\Omega = 0$, обладающее довольно глубокой потенциальной ямой на соответствующей потенциальной кривой $U_{i0}(R)$ и двукратно вырожденное состояние $|1_u\rangle$ с $\Omega = 1$, обладающее отталкивательной потенциальной кривой $U_{i1}(R)$. При сближении $\text{Ar}^{(1)}(^1S_0)$ с $\text{Ar}^{(2)}(^1S_0)$ возникает невырожденное четное состояние $|0_g^+\rangle$ с отталкивательной потенциальной кривой $U_f(R)$.

Потенциальные кривые $U_{i0}(R)$, $U_{i1}(R)$ и $U_f(R)$, а также дипольные матричные элементы $D_{i0,f}(R)$ и $D_{i1,f}(R)$ были рассчитаны *ab initio* с использованием квантовохимического пакета Firefly [39], который частично базируется на исходном коде GAMESS (US) [40]. Результаты этих расчетов

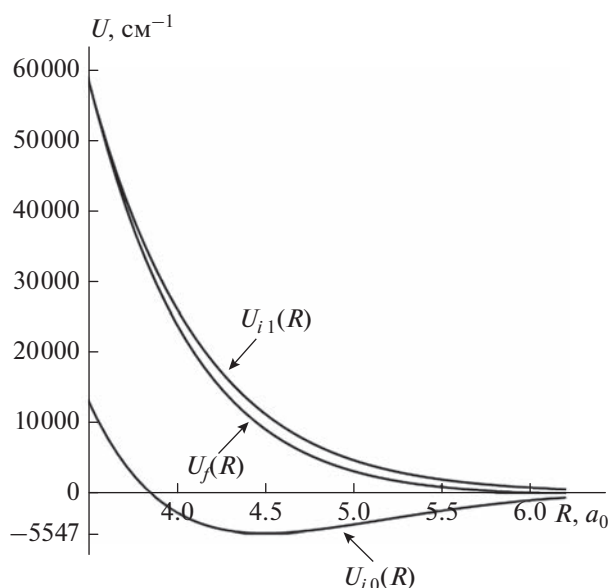


Рис. 2. *Ab initio* потенциальные кривые пар $\text{Ar}(^3P_1) + \text{Ar}(^1S_0)$ и $\text{Ar}(^1S_0) + \text{Ar}(^1S_0)$.

приведены на рис. 2 и 3, где потенциальные кривые и дипольные матричные элементы относятся к той области межъядерных расстояний, которая определяет крылья спектрального контура. Из рис. 3 видно, что дипольные моменты перехода в этой области имеют сильную зависимость от R .

Как будет показано ниже, ударный центр контура определяется поведением потенциальных кривых $U_{i0}(R)$, $U_{i1}(R)$ и $U_f(R)$ при больших R (см. подробное обсуждение этого вопроса в [10]), где матричные элементы $D_{i0,f}(R)$ и $D_{i1,f}(R)$ с большой точностью можно считать независимыми от R и равными $D_{i0,f}(\infty)$ и $D_{i1,f}(\infty)$. Последние же полностью определяются дипольным моментом перехода в свободном атоме Ar. Этими же дипольными моментами перехода определяется и диполь-дипольное взаимодействие $\propto R^{-3}$, которое является основным при больших R в состояниях $0_u^+(^3P_1)$ и $1_u(^3P_1)$.

Дипольный момент перехода связан с приведенным в табл. 1 коэффициентом Эйнштейна A_{if} соотношением

$$A_{if} = \frac{4\omega_{if}}{3\hbar c^3} \frac{1}{2j_i + 1} |\langle i || \mathbf{D} || f \rangle|^2, \quad (22)$$

где $\langle i || \mathbf{D} || f \rangle$ – приведенный матричный элемент оператора дипольного момента, определенный в [9]. Из соотношения (22) и табл. 1 следует, что $|\langle i || \mathbf{D} || f \rangle|^2 = 0.24$ а.е.

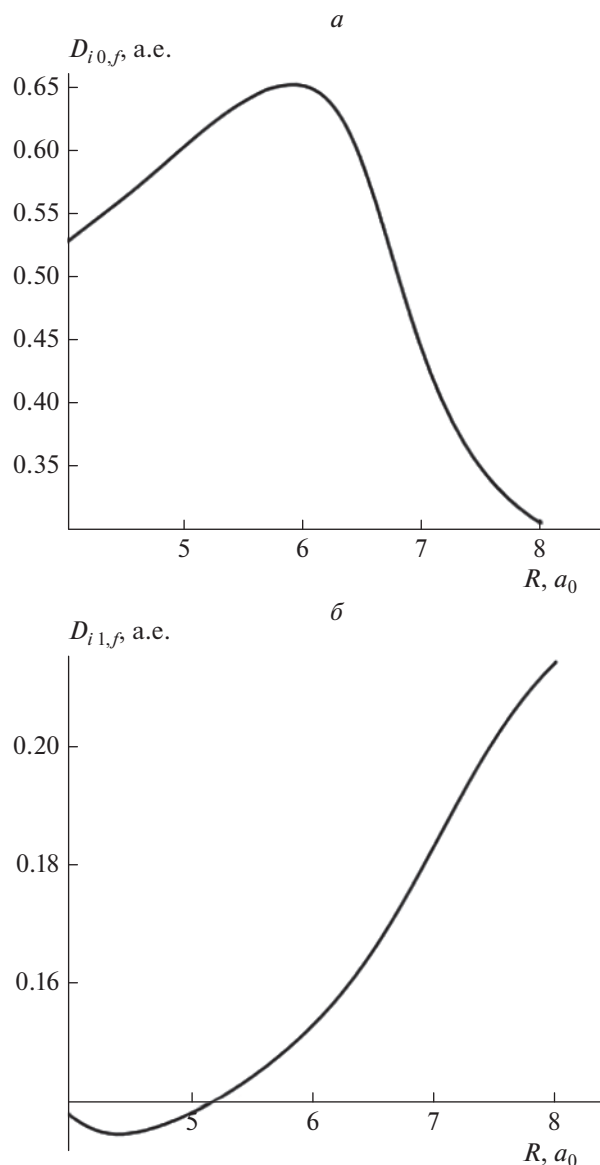


Рис. 3. *Ab initio* дипольные моменты перехода: а – $D_{i0,f}(R)$, б – $D_{i1,f}(R)$.

При больших межъядерных расстояниях R нечетные электронные волновые функции квазимолекулы Ar_2 , отвечающие уровню энергии пары не взаимодействующих атомов $\text{Ar}^{(1)}(^3P_1) + \text{Ar}^{(2)}(^1S_0)$, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} |0_u^+\rangle &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|^3P_{1,0}\rangle_{\text{Ar}^{(1)}} |^1S_{0,0}\rangle_{\text{Ar}^{(2)}} + |^1S_{0,0}\rangle_{\text{Ar}^{(1)}} |^3P_{1,0}\rangle_{\text{Ar}^{(2)}} \right], \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} |1_u\rangle &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|^3P_{1,1}\rangle_{\text{Ar}^{(1)}} |^1S_{0,0}\rangle_{\text{Ar}^{(2)}} + |^1S_{0,0}\rangle_{\text{Ar}^{(1)}} |^3P_{1,1}\rangle_{\text{Ar}^{(2)}} \right]. \end{aligned} \quad (24)$$

Здесь $|^3P_{1,m}\rangle_{\text{Ar}^{(k)}}$ — волновая функция атома $\text{Ar}^{(k)}$ ($k = 1, 2$) с $j = 1$ и квантовым числом проекции углового момента на межъядерную ось $m = 1$, а $|^1S_{0,0}\rangle_{\text{Ar}^{(k)}}$ — волновая функция основного состояния атома $\text{Ar}^{(k)}$.

В системе координат с осью z , направленной по межъядерной оси, оператор диполь-дипольного взаимодействия имеет вид [29, 32]

$$\mathbf{V}_{d-d} = -\frac{2}{R^3} \sum_{q=-1}^1 \frac{1}{(1-q)!(1+q)!} \mathbf{D}_q^{\text{Ar}^{(1)}} \mathbf{D}_{-q}^{\text{Ar}^{(2)}}, \quad (25)$$

где $\mathbf{D}_q^{\text{Ar}^{(k)}}$ — сферические компоненты дипольного момента атома $\text{Ar}^{(k)}$. Дальнодействующие части $U_{i0}^{(d-d)}(R)$ и $U_{il}^{(d-d)}(R)$ потенциальных кривых $U_{i0}(R)$ и $U_{il}(R)$ имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} U_{i0}^{(d-d)}(R) &= \langle 0_u^+ | \mathbf{V}_{d-d} | 0_u^+ \rangle = \\ &= -\frac{2}{3R^3} \langle i | |\mathbf{D}| | f \rangle^2 = \frac{C_{i0}^{(d-d)}}{R^3}, \end{aligned} \quad (26)$$

$$U_{il}^{(d-d)}(R) = \langle 1_u | \mathbf{V}_{d-d} | 1_u \rangle = \frac{1}{3R^3} \langle i | |\mathbf{D}| | f \rangle^2 = \frac{C_{il}^{(d-d)}}{R^3}. \quad (27)$$

Подстановка приведенного выше значения $\langle i | |\mathbf{D}| | f \rangle^2$ дает, что

$$C_{i0}^{(d-d)} = -0.16 \text{ а.е. и } C_{il}^{(d-d)} = 0.08 \text{ а.е.} \quad (28)$$

При получении выражений (26) и (27) использовались теорема Вигнера–Эккарта и определения приведенных матричных элементов в соответствии с изложенным в [10]. Согласно [41], потенциальная кривая $U_f(R)$ основного электронного состояния квазимолекулы Ag_2 при больших межъядерных расстояниях имеет вид

$$U_f(R) = -C_{f,6} R^{-6}, \quad (29)$$

где $C_{f,6} = 64.3 \text{ а.е.}$

3.2. Лоренцевский центр контура спектральной линии излучения $\text{Ag}(^3P_1) \rightarrow \text{Ag}(^1S_0)$ в собственном газе

Согласно изложенному в книге [10], лоренцевский центр контура спектральной линии излучения полностью определяется полушириной $\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}(T)$ и имеет вид

$$F_{if,L}(\omega, T) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}(T)}{\omega^2 + \left(\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}(T)\right)^2}, \quad (30)$$

где $\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}(T) = Q_{if}(0, T)$ дается формулой (5), в которую входят статистические веса $G(i0 \rightarrow f)$ и $G(il \rightarrow f)$, определяемые формулой (7). Поскольку в конечном основном состоянии 1S_0 атома Ag квантовое число полного электронного углового момента $j_f = 0$, а в начальном верхнем состоянии 3P_1 квантовое число $j_i = 1$, то в соответствии с правилами отбора для дипольного излучения $N(i \rightarrow f) = 3$.

При взаимодействии двух атомов Ag в основном состоянии формируется единственное основное 0_g^+ -состояние квазимолекулы Ag_2 . При взаимодействии атома Ag в основном состоянии с $j_f = 0$ с атомом Ag в возбужденном состоянии с $j_i = 1$ формируются невырожденное 0_u^+ -состояние и двукратно вырожденное 1_u -состояние квазимолекулы Ag_2 (см. (23) и (24)), из которых разрешен дипольный переход в основное 0_g^+ -состояние. Соответственно, $N(i0 \rightarrow f) = 1$, $N(il \rightarrow f) = 2$, и поэтому, согласно (7), имеем

$$G(i0 \rightarrow f) = 1/3, \quad G(il \rightarrow f) = 2/3. \quad (31)$$

Принимая во внимание (5) и (31), для $\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}(T)$ получим следующее выражение:

$$\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}(T) = n_{\text{Ag}} \left(\frac{1}{3} K_{i0 \rightarrow f}(0, T) + \frac{2}{3} K_{il \rightarrow f}(0, T) \right). \quad (32)$$

Сравнение (30) с (4) показывает, что лоренцевский вид контура излучения является приближением в некоторой небольшой области $\delta\omega_L$ значений ω , где $Q_{if}(\omega, T) \approx Q_{if}(0, T)$. Очевидно, что в этой области энергия $\hbar\omega$, которая передается между электронными и ядерными степенями свободы, должна быть достаточно мала. Для того чтобы оценить $\delta\omega_L$, удобно перейти к полуклассическому описанию неупругого столкновения, описываемого двухуровневой моделью (8), (9), (14) и (15). В монографии [32] приведены подробности вывода уравнений неупругого рассеяния в полуклассическом приближении, в котором относительное движение атомов описывается единой классической траекторией в поле некоторого среднего потенциала $U_0(R)$. Отметим, что в теории атомных столкновений показано (см. [31, 32]), что процессы с малой передачей энергии между электронными и ядерными степенями свободы определяются большими прицельными параметрами b . Это означает, что $K_{i0 \rightarrow f}(\omega, T)$ и $K_{il \rightarrow f}(\omega, T)$ определяются потенциалами $U_{i0}(R)$, $U_{il}(R)$ и $U_f(R)$ при больших R . В такой ситуации выполняются следующие условия применимости полуклассического приближения:

1) движение в поле обоих потенциалов, $U_{i\alpha}(R)$ и $U_f(R)$, квазиклассично везде, кроме хорошо локализованных областей вблизи точек поворота;

2) траектории относительного движения в поле обоих потенциалов различаются мало. Это позволяет ввести единую классическую траекторию относительного движения для обоих потенциалов в классически разрешенной области в поле некоего среднего потенциала $U_0(R)$;

3) вклад областей вблизи точек поворота в определяющие недиагональные элементы матрицы рассеяния $S_{i\alpha \rightarrow f}(b, \omega, e_i)$ интегралы (см. (16)) несуществен.

При выполнении вышеприведенных условий

$$|S_{i\alpha \rightarrow f}(b, \omega, e_i)| = \left| \int_0^\infty \frac{\sqrt{2\Delta} U_{i\alpha, f}[R(t, b, e_i)]}{\hbar} \cos[\omega t - \eta_{i\alpha, f}(t)] dt \right|, \quad (33)$$

где фаза

$$\eta_{i\alpha, f}(t, b, e_i) = \int_0^t \frac{\Delta U_{i\alpha, f}[R(t', b, e_i)]}{\hbar} dt'. \quad (34)$$

В выражениях (33) и (34) начало отсчета времени t отвечает началу радиального движения с энергией e_i и прицельным параметром b в поле $U_0(R)$ в точке поворота.

Учитывая, что

$$\frac{\Delta U_{i\alpha, f}[R(t', b, e_i)]}{\hbar} dt' = d\eta_{i\alpha, f}, \quad (35)$$

в простейшем случае, при $\omega = 0$, получаем

$$|S_{i\alpha \rightarrow f}(b, 0, e_i)| = \sqrt{2} |\sin \eta_{i\alpha, f}(\infty, b, e_i)|. \quad (36)$$

С учетом выражений (6) и (14), константы скорости уширения даются выражением

$$K_{i\alpha \rightarrow f}(0, T) = 2 \langle u \rangle \int_0^\infty \frac{e_i de_i}{(k_B T)^2} \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) \int_0^\infty 2\pi b db \sin^2 \eta_{i\alpha, f}(\infty, b, e_i). \quad (37)$$

Оценки показывают, что в рассматриваемой задаче при температурах не ниже комнатной можно положить $U_0(R) = 0$ и считать единую траекторию относительного движения прямолинейной, т.е.

$$R_{sr}(t, b, e_i) = \left(b^2 + \frac{2e_i}{\mu} t^2 \right)^{1/2}. \quad (38)$$

В качестве потенциалов $U_{i\alpha}(R)$ в (33) следует использовать потенциалы (26) и (27), обусловленные диполь-дипольным взаимодействием, а в качестве $U_f(R)$ — дисперсионное взаимодействие. Простая оценка относительной роли этих взаи-

модействий получается в терминах радиусов Вайскопфа [10]:

$$R_{3W, i\alpha} = \left(\frac{2|C_{il}^{(d-d)}|}{\hbar \langle w \rangle} \right)^{1/2}, \quad (39)$$

$$R_{6W, f} = \left(\frac{3\pi C_{f,6}}{8\hbar \langle w \rangle} \right)^{1/5} \quad (40)$$

для диполь-дипольного и дисперсионного взаимодействий соответственно. Эти радиусы определяют порядок величины сечений. Оказывается, что для приведенных выше значений $C_{i\alpha}^{(d-d)}$ и $C_{f,6}$ выполняется неравенство $R_{3W, i\alpha} > R_{6W, f}$. Поэтому вкладом дисперсионного взаимодействия при расчете $\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}$ можно пренебречь. Вопрос соотношения вкладов диполь-дипольного и дисперсионного взаимодействий в $\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}$ в случае уширения спектральных линий в собственном газе количественно исследовался в работе [42], где было показано, что при не слишком высоких температурах дисперсионным взаимодействием действительно можно пренебречь.

Расчеты по формулам (5), (26), (27), (32)–(34), (37), (38) показывают, что при $\Delta U_{i\alpha, f}(R) \propto \frac{1}{R^3}$ величина $\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}$ не зависит от T , и дают для нее выражение

$$\Delta\omega_{1/2}^{(imp)} = \frac{\pi^2}{3\hbar} \left(|C_{i0}^{(d-d)}| + 2|C_{il}^{(d-d)}| \right) n_{Ag} = \Gamma n_{Ag}. \quad (41)$$

Подстановка приведенных выше значений $C_{i0}^{(d-d)}$ и $C_{il}^{(d-d)}$ дает $\Gamma = 3.4 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^3$.

Оценим теперь область $\delta\omega_L$, в которой применима формула (30). Оценка основывается на том факте, что функция $|S_{i\alpha \rightarrow f}(b, \omega, e_i)|$, определенная в (33), является интегралом суммы произведений гладких функций времени

$$\frac{\Delta U_{i\alpha, f}[R(t, b, e_i)]}{\sqrt{2\hbar}} \exp[\mp i\eta_{i\alpha, f}(t)]$$

на осциллирующие функции $\exp(\mp i\omega t)$. Поэтому поведение $|S_{i\alpha \rightarrow f}(b, \omega, e_i)|$ как функции ω определяется параметром Месса [32]:

$$\xi(\omega, b, e_i) = |\omega| \tau(b, e_i), \quad (42)$$

где $\tau(b, e_i)$ — характерное время изменения функции

$$\frac{\Delta U_{i\alpha, f}[R(t, b, e_i)]}{\sqrt{2\hbar}} \exp[\mp i\eta_{i\alpha, f}(t)].$$

Для оценки $\xi(\omega, b, e_i)$ в термических условиях естественно взять $\tau(b, e_i) = R_{3W, i\alpha} / \langle w \rangle$.

Лоренцевский центр контура отвечает достаточно малым значениям $|\omega|$, при которых

$$\xi(\omega, b_{cr}, k_B T) < 1. \quad (43)$$

Соответственно, формула (30) применима при

$$|\omega| < \langle w \rangle / R_{3W, i\alpha}. \quad (44)$$

Подстановка в выражение (42) приведенных выше значений $C_{i0}^{(d-d)}$, $C_{i1}^{(d-d)}$ и характерных значений температуры газа показывает, что $|\omega|$ принимает значение в несколько см^{-1} . При этом в области частот, где допустимо описание контура линии формулой (30), сосредоточено более половины полного излучения.

3.3. Дальние крылья контура спектральной линии излучения $\text{Ar}(^3\text{P}_1) \rightarrow \text{Ar}(^1\text{S}_0)$ в собственном газе

Из приведенных выше оценок следует, что уже при $|\omega|$, превышающем 10 см^{-1} , формула (30) неприменима для описания контура рассматриваемой спектральной линии. При этом в довольно широкой области роста $|\omega|$ основной вклад в константу скорости уширения вносят достаточно большие прицельные параметры (и, соответственно, межъядерные расстояния), при которых потенциалы $U_{i0}(R) \propto \frac{1}{R^3}$ и $U_{i1}(R) \propto \frac{1}{R^3}$. В этой области значений $|\omega|$ ЕФКТ дает аналитическое описание как квазистатического (статистического) крыла линии [10, 17, 23], так и антистатического крыла [17, 23]. Однако рассматриваемая здесь линия излучения Ar обладает очень высокой интенсивностью. Поэтому в плазмохимических системах высокого давления ($p_{\text{Ar}} \geq 1 \text{ атм}$) крылья этой линии вносят заметный вклад в непрерывный спектр излучения системы даже при очень больших значениях $|\omega|$. Экспериментальное исследование далеких крыльев спектральных линий весьма затруднительно. В то же время информация о них представляет большой интерес при моделировании мощных непрерывных источников света, в которых используется поддерживаемая лазером плазма инертных газов [43, 44].

3.3.1. Метод модифицированного волнового числа для крыльев контура линии излучения

Рассмотренный выше лоренцевский центр контура спектральной линии полностью определяется его полушириной $\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}$ (см. (30)). Во всех практически интересных ситуациях $\hbar\Delta\omega_{1/2}^{(imp)} \ll k_B T$. Поэтому он определяется большими межъядерными расстояниями, и при расчете можно считать, что относительное движение атомов происходит по единой классической прямолинейной траектории (см. (38)). Для дальних крыльев спек-

тральной линии $\hbar|\omega| \geq k_B T$. Как показано в теории атомных столкновений [31, 32], неадиабатические переходы при таких дефектах резонанса определяются межъядерными расстояниями R порядка атомного радиуса. В этом случае потенциальные кривые $U_{i\alpha}(R)$ и $U_f(R)$ различаются сильно, поэтому при рассмотрении относительного движения атомов в поле этих потенциалов, вообще говоря, необходимо учитывать квантовые эффекты.

Указанные обстоятельства усложняют расчет крыльев спектральных линий. Однако при межъядерных расстояниях порядка атомных размеров центробежный потенциал $e_i b^2 / R^2$ зависит от R гораздо слабее, чем $U_{i\alpha}(R)$, $U_f(R)$ и $V_{i\alpha, f}(R)$. В работе [45] было предложено учесть это обстоятельство, заменив центробежный потенциал на постоянную величину $e_i b^2 / R_0^2$, где R_0 — некоторое среднее межъядерное расстояние, отвечающее максимуму неадиабатической связи. Для достаточно сильно зависящих от R взаимодействий результат расчета слабо зависит от R_0 . Конкретный пример такого выбора будет приведен ниже, а подробное обсуждение приближения модифицированного волнового числа (МВЧ) можно найти в монографии [46].

После указанной выше замены уравнения рассеяния принимают вид уравнений (8) и (9) с $\ell = b = 0$ и модифицированной кинетической энергией

$$e_i \rightarrow e_{Ri} = e_i \left(1 - \frac{b^2}{R_0^2} \right). \quad (45)$$

Аналогичная замена проводится в асимптотических выражениях (18) и (19) для волновых функций с $\ell = b = 0$ непрерывного спектра, входящих в выражение (16) для недиагонального элемента амплитуды рассеяния. Соответственно, в приближении МВЧ вероятность перехода имеет вид

$$P_{i\alpha \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_{Ri}) = \left| S_{i\alpha \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_{Ri}) \right|^2, \quad (46)$$

где

$$S_{i\alpha \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_{Ri}) = S_{i\alpha \rightarrow f}(0, \omega, e_{Ri}). \quad (47)$$

В приближении МВЧ интегрирование по b в выражении для сечения уширения фактически проводится по e_{Ri} . Поэтому для интегрирования по b (см. обсуждение после формулы (20)) проведем замену переменной интегрирования, воспользовавшись выражением (45). Тогда

$$2b db = - \frac{R_0^2}{e_i} de_{Ri}. \quad (48)$$

Если $U_{i\alpha}(R_0) < 0$, то при квазиклассических условиях

$$\left[\frac{2}{\mu} (e_i + |U_{i\alpha}(R_0)|) - \frac{e_i b^2}{R_0^2} \right]^{1/2}$$

— мнимая величина при $b^2 > R_0^2 e_i + |U_{i\alpha}(R_0)|/e_i$. Соответственно, $P_{i\alpha \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_{Ri}) = 0$ при $e_{Ri} < -|U_{i\alpha}(R_0)|$ и верхний предел $R_0 [e_i + |U_{i\alpha}(R_0)|/e_i]^{1/2}$ интегрирования по b соответствует нижнему пределу интегрирования по e_{Ri} , равному $-|U_{i\alpha}(R_0)|$. Нижний предел интегрирования по b , равный нулю, отвечает верхнему пределу интегрирования по e_{Ri} , равному e_i . Принимая во внимание все вышесказанное, для сечения уширения приходим к выражению

$$\sigma_{i\alpha \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_{Ri}) = \frac{\pi R_0^2}{e_i} \mathbb{Z}_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i), \quad (49)$$

где

$$\mathbb{Z}_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i) = \int_{-|U_{i\alpha}(R_0)|}^{e_i} P_{\alpha \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_{Ri}). \quad (50)$$

Подставляя (49) и (50) в (6) и проводя интегрирование по частям, для константы скорости уширения получаем

$$\begin{aligned} K_{i\alpha \rightarrow f,-}^{\text{МВЧ}}(\omega, T) &= \\ &= \frac{\langle w \rangle \pi R_0^2}{k_B T} \mathbb{Z}_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, 0) + \langle w \rangle \pi R_0^2 \langle P_{i\alpha \rightarrow f,-}^{\text{МВЧ}} \rangle(\omega, T). \end{aligned} \quad (51)$$

Здесь

$$\langle P_{i\alpha \rightarrow f,-}^{\text{МВЧ}} \rangle(\omega, T) = \int_0^\infty P_{i\alpha \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_i) \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) \frac{de_i}{k_B T} \quad (52)$$

— усредненная по одномерному максвелловскому распределению вероятность перехода $i\alpha \rightarrow f$ при столкновении с $b = 0$.

Если $U_{i\alpha}(R_0) > 0$, то аналогичное предыдущему рассуждение дает, что соответствующая константа скорости уширения имеет вид

$$K_{i\alpha \rightarrow f,+}^{\text{МВЧ}}(\omega, T) = \langle w \rangle \pi R_0^2 \langle P_{i\alpha \rightarrow f,+}^{\text{МВЧ}} \rangle(\omega, T), \quad (53)$$

где

$$\begin{aligned} \langle P_{i\alpha \rightarrow f,+}^{\text{МВЧ}} \rangle(\omega, T) &= \\ &= \int_{U_{i\alpha}(R_0)}^\infty P_{i\alpha \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_i) \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) \frac{de_i}{k_B T}. \end{aligned} \quad (54)$$

В качестве важного примера использования МВЧ рассмотрим ситуацию, когда $U_{i\alpha}(R)$ и $U_{f,\omega}(R)$

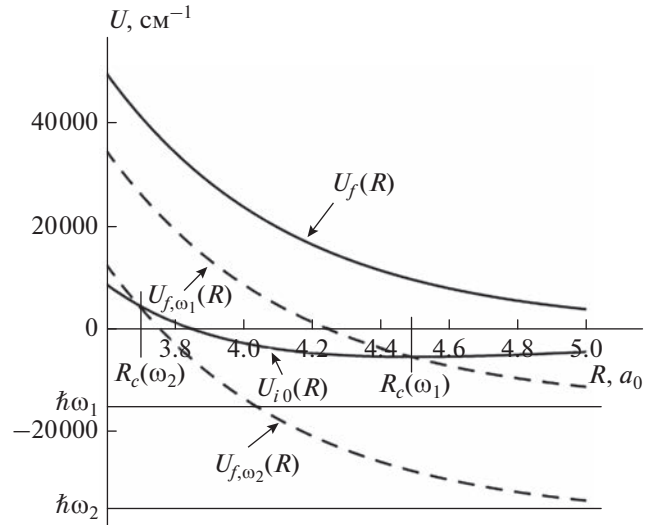


Рис. 4. Адиабатические потенциальные кривые квазимолекулы Ag—Ag: сплошные линии отвечают потенциальным кривым $U_f(R)$ и $U_{i0}(R)$ основного и возбужденного $0_u^+(^3P_1)$ состояний (см. (3)); штриховые линии — сдвинутым потенциальным кривым основного состояния $U_{f,\omega}(R)$, определяемым в (13). Вертикальными линиями отмечены межъядерные расстояния $R_c(\omega)$, соответствующие точкам пересечения кривых $U_{i0}(R)$ и $U_{f,\omega}(R)$.

пересекаются при некотором межъядерном расстоянии $R_c(\omega)$ (см. рис. 4). Такая ситуация имеет место, например, при столкновениях $\text{Ag}(^3P_1)$ и $\text{Ag}(^1S_0)$, когда формируется оптически активное состояние $|0_u^+\rangle$, обладающее глубокой потенциальной ямой на соответствующей кривой $U_{i0}(R)$ (см. рис. 2), которая пересекается с потенциальными кривыми $U_{f,\omega}(R)$. В этом случае вероятности перехода определяются небольшой областью изменения R в окрестности $R_c(\omega)$. Поэтому может быть использовано приближение МВЧ, а входящий в него параметр R_0 отождествлен с $R_c(\omega)$.

Проблема неадиабатического перехода между молекулярными состояниями, которым отвечают пересекающиеся потенциальные кривые, и ее обобщения подробно обсуждаются в работах [31, 32]. В рассматриваемом здесь случае для расчета вероятности перехода (46) может быть использована полуклассическая модель Ландау, предполагающая слабую связь между состояниями, отвечающими пересекающимся потенциальным кривым [47]. В модели Ландау явное выражение $P_{i\alpha \rightarrow f}^{\text{Л}}(\omega, e_{Ri})$ для этой вероятности имеет следующий вид:

$$P_{i\alpha \rightarrow f}^{\Pi}(\omega, e_{Ri}) = \mathfrak{V}_{i\alpha \rightarrow f}(\omega) \begin{cases} \frac{\Theta(e_{Ri} - U_{i\alpha}[R_c(\omega)])}{\{e_{Ri} - U_{i\alpha}[R_c(\omega)]\}^{1/2}}, & U_{i\alpha}[R_c(\omega)] > 0, \\ \frac{1}{\{e_{Ri} + |U_{i\alpha}[R_c(\omega)]|\}^{1/2}}, & U_{i\alpha}[R_c(\omega)] < 0. \end{cases} \quad (55)$$

Здесь

$$\mathfrak{V}_{i\alpha \rightarrow f}(\omega) = \frac{2\pi\sqrt{2\mu}V_{i\alpha,f}[R_c(\omega)]^2}{\hbar\Delta F_{i\alpha,f}[R_c(\omega)]}, \quad (56)$$

$$\Delta F_{i\alpha,f}(R) = \frac{d\Delta U_{i\alpha,f}(R)}{dR}. \quad (57)$$

Соответствующая константа скорости уширения записывается как

$$K_{i\alpha \rightarrow f}^{\Pi}(\omega, T) = \langle w \rangle \pi R_c(\omega)^2 \langle P_{i\alpha \rightarrow f}^{\Pi} \rangle(\omega, T), \quad (58)$$

где

$$\langle P_{i\alpha \rightarrow f}^{\Pi} \rangle(\omega, T) = \frac{\mathfrak{V}_{i\alpha \rightarrow f}(\omega)}{\sqrt{k_B T}} \times \begin{cases} \sqrt{\pi} \exp\left\{-\frac{U_{i\alpha}[R_c(\omega)]}{k_B T}\right\}, & U_{i\alpha}[R_c(\omega)] > 0, \\ 2 \left\{ \frac{|U_{i\alpha}[R_c(\omega)]|}{k_B T} \right\}^{1/2} + \sqrt{\pi} \exp\left\{\frac{U_{i\alpha}[R_c(\omega)]}{k_B T}\right\} \times \\ \times \operatorname{erfc}\left[\left\{\frac{|U_{i\alpha}[R_c(\omega)]|}{k_B T}\right\}^{1/2}\right], & U_{i\alpha}[R_c(\omega)] < 0. \end{cases} \quad (59)$$

3.3.2. Красное крыло контура спектральной линии излучения $\text{Ar}(^3P_1) \rightarrow \text{Ar}(^1S_0)$ в собственном газе

Энергетическая схема формирования красного крыла контура линии излучения представлена на рис. 1а. Частота излучения в красном крыле, Ω_r , ниже, чем частота ω_{if} атомного радиационного перехода. Однако радиационный переход $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ может произойти только во время столкновения атомов $\text{Ar}(^3P_1)$ и $\text{Ar}(^1S_0)$, когда в поле потенциала $U_{i\alpha}(R)$ ($\alpha = 0, 1$) часть энергии возбуждения атома уносится излучаемым фотоном. При этом энергия $\hbar|\omega|$ в случае $\omega < 0$ переходит в энергию относительного движения тяжелых атомов Ar. В рамках описанной выше двухуровневой модели (см. (8)–(20)) сечения уширения $\sigma_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i)$ равны сечениям неадиабатического перехода $|i\alpha\rangle \rightarrow |f\rangle$. Вероятности таких переходов, константы скорости уширения $K_{i\alpha \rightarrow f}(\omega)$ и крыло контура линии перехода $F_{if}(\omega)$ сильно зависят от поведения $U_{f,\omega}(R)$ и $U_{i\alpha}(R)$.

Две принципиально различные ситуации имеют место в случаях состояний квазимолекулы $0_u(^3P_1)$ и $1_u(^3P_1)$. Из рис. 4 видно, что в случае $0_u(^3P_1)$ потенциальные кривые $U_{i0}(R)$ и $U_{f,\omega}(R)$ пересекаются на расстояниях $R_c(\omega)$. Поэтому неадиабатический переход $|i0\rangle \rightarrow |f\rangle$ при прохождении расстояния $R_c(\omega)$ во время относительного движения ядер сопровождается достаточно малой передачей энергии. Соответственно, вероятность такого перехода высока [31, 32]. Как следует из рис. 4, такие пересечения имеют место в широком интервале изменения ω . Поэтому константы скорости уширения $K_{i0 \rightarrow f}(\omega)$ довольно велики и медленно меняются на этом интервале.

Совершенно иная ситуация имеет место в случае состояния $1_u(^3P_1)$ квазимолекулы $\text{Ag}-\text{Ag}$ (см. рис. 5). Здесь потенциальные кривые $U_{i1}(R)$ и $U_{f,\omega}(R)$ не пересекаются, и переходы между электронными состояниями сопровождаются большим обменом энергией между быстрыми (электроны) и медленными (ядра) степенями свободы при всех R . В теории атомных столкновений показано [31, 32], что здесь вероятности электронных переходов малы при всех значениях $\omega < 0$, поэтому $K_{i1 \rightarrow f}(\omega)$ всегда существенно меньше, чем $K_{i0 \rightarrow f}(\omega, T)$.

Для подтверждения этого качественного заключения были проведены численные расчеты $K_{i1 \rightarrow f}(\omega)$ методом МВЧ с использованием формул (6), (14)–(16). При этом при расчете $P_{i1 \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_{Ri})$ по формулам (15)–(20) использовалось равномерное квазиклассическое приближение [48, 49]. Поскольку $U_{i1}(R)$ и $U_f(R)$ хорошо аппроксимируются экспонентами в широком интервале изменения R , это приближение дает практически точное аналитическое выражение для волновых функций $\phi_{i\alpha}(e_{Ri}, 0, R)$ и $\phi_f[e_f(e_{Ri}, \omega), 0, R]$.

В связи со сказанным выше при детальных расчетах был учтен только вклад $K_{i0 \rightarrow f}(\omega, T)$ в красное крыло контура спектральной линии $F_{if,rw}(\omega, T)$. Метод расчета константы скорости неадиабатического перехода между пересекающимися потенциальными кривыми описан формулами (55)–(59). Из теории следует, что в присутствии пересечений потенциальных кривых полная вероятность неадиабатических переходов $P_{i0 \rightarrow f}(b, \omega, e_i)$ определяется вкладом этих пересечений.

Положение точки пересечения $R_c(\omega)$ является корнем уравнения

$$\Delta U_{i0,f}(R) = \hbar\omega \quad (60)$$

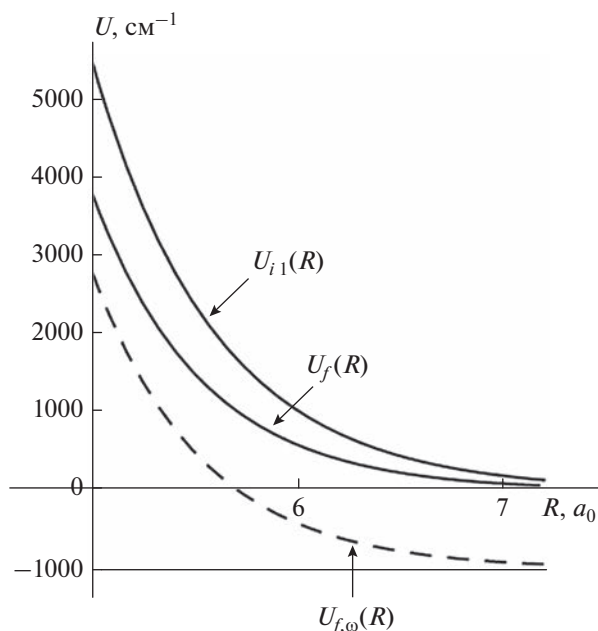


Рис. 5. Адиабатические потенциальные кривые квази-молекулы Ag–Ag: сплошные линии отвечают потенциальным кривым $U_f(R)$ и $U_{i1}(R)$ основного и возбужденного $1_u(^3P_1)$ состояний; пунктирная линия – сдвинутая потенциальная кривая основного состояния $U_{f,\omega}(R)$.

Разностный потенциал $\Delta U_{i0,f}(R)$ при $R_c = 2.55a_0$ имеет минимум $\hbar\omega_c = -87450 \text{ см}^{-1}$. Это означает, что при $\omega < \omega_c$ уравнение (44) не имеет действительных корней. В интервале $0 > \omega > \omega_c$ оно имеет два действительных положительных корня. На рис. 6 показаны три типа таких корней. При $R = R_c(\omega_0) = 3.86a_0$ ($\omega_0 = -31372 \text{ см}^{-1}$) $U_{i0}(R)$ принимает нулевое значение. Для частот типа $\omega = \omega_{Rep} < \omega_0$ корни $R_c(\omega) < R_c(\omega_0)$. При этом $U_{i0}[R_c(\omega)] > 0$ и быстро растет с уменьшением частоты ω . В этом случае для достижения точки пересечения потенциальных кривых требуется энергия относительного движения атомов $\epsilon_i \geq U_{i0}(R_c(\omega))$ и при не слишком высоких температурах $K_{i0 \rightarrow f}(\omega, T)$ экспоненциально спадает при уменьшении ω . Поэтому практический интерес представляют пересечения потенциальных кривых при отрицательных ω вплоть до $\omega_0 - jk_B T/\hbar$ с величиной $j = 0, 1, 2, 3$.

Для частот типа $\omega = \omega_{Att} > \omega_0$ корни $R_c(\omega) > R_c(\omega_0)$ и $U_{i0}[R_c(\omega)] < 0$. В этом случае точка пересечения потенциальных кривых достигается при любых ϵ_i , и поэтому $K_{i0 \rightarrow f}(\omega, T)$ слабо зависят от ω . Константы скорости уширения $K_{i0 \rightarrow f}(\omega, T)$

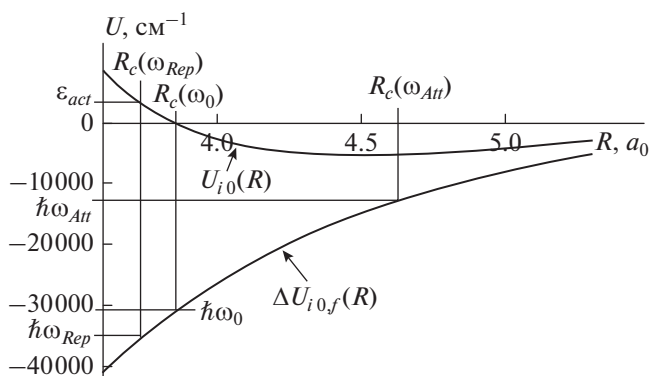


Рис. 6. Адиабатические потенциальные кривые квази-молекулы Ag–Ag: $U_{i0}(R)$ соответствует возбужденному состоянию $0_u^+(^3P_1)$; $\Delta U_{i0,f}(R)$ – разностный потенциал, рассчитанный по формуле (12).

вычислялись по формулам (55)–(59) с использованием результатов квантовохимических расчетов [39, 40], представленных на рис. 2–4 и 6.

На рис. 7 приведены результаты расчетов для красного крыла контура спектральной линии ($\omega < 0$):

$$F_{i,f,rw}(\omega, T) = \frac{1}{3} \frac{n_{Ag} K_{i0 \rightarrow f}(\omega, T)}{\pi \omega^2}, \quad (61)$$

где $1/3$ – статистический вес перехода $i0 \rightarrow f$. В данном случае вкладом перехода $i1 \rightarrow f$ можно пренебречь. Видно, что поведение $F_{i,f,rw}(\omega, T)$ соответствует приведенным выше качественным соображениям. При $\omega > \omega_0$ красное крыло контура спектральной линии $F_{i,f,rw}(\omega, T)$ медленно убывает с уменьшением ω (неэкспоненциально). При $\omega = \omega_0$ красное крыло $F_{i,f,rw}(\omega, T)$ меняется на экспоненциально убывающее.

3.3.3. Голубое крыло контура спектральной линии излучения $\text{Ar}(^3P_1) \rightarrow \text{Ar}(^1S_0)$ в собственном газе

Энергетическая схема формирования голубого крыла контура линии излучения показана на рис. 1б. Частота излучения Ω_r в голубом крыле выше, чем частота ω_f атомного радиационного перехода ($\omega > 0$), однако, как и в случае красного крыла, радиационный переход $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ происходит только во время столкновения атомов $\text{Ar}(^3P_1)$ и $\text{Ar}(^1S_0)$. В этом случае недостающая энергия $\hbar\omega$ ($\omega > 0$) для излучения фотона с энергией $\hbar\Omega_r$ берется из энергии относительного движения тяжелых атомов Ar. При этом в рамках описанной выше двухуровневой модели (см. (8)–(20)) сече-

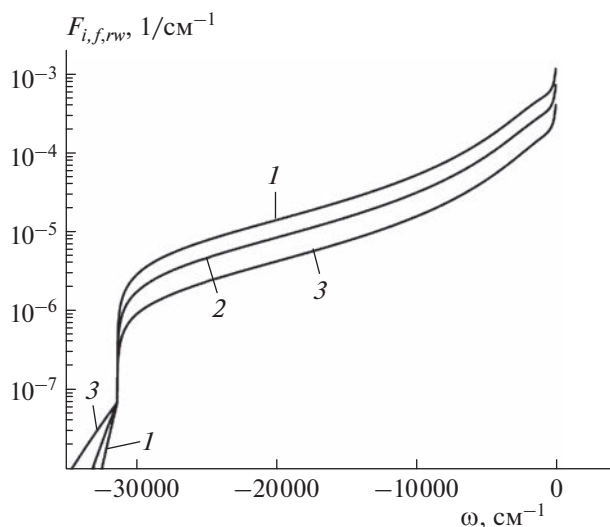


Рис. 7. Зависимости красного крыла контура спектральной линии излучения $F_{i,f,rw}(\omega, T)$ квазимолекулы Ag–Ag, рассчитанные по формулам (37), (55)–(59), (61) для различных значений температуры T : кривая 1 – $T = 600$ К; 2 – 1000 К; 3 – 2000 К. Расчет проводился при концентрации аргона $n_{\text{Ar}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

ния уширения $\sigma_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i)$ равны сечениям неадиабатического перехода $|i\alpha\rangle \rightarrow |f\rangle$. Вероятности таких переходов, константы скорости уширения $K_{i\alpha \rightarrow f}(\omega)$ и крыло контура линии излучения $F_{i,f,rw}(\omega, T)$ сильно зависят от поведения потенциальных кривых $U_{f,\omega}(R)$ и $U_{i\alpha}(R)$.

Аналогично случаю красного крыла принципиально различные ситуации имеют место для состояний квазимолекулы $0_u^+(^3P_1)$ и $1_u(^3P_1)$. Из рис. 8 видно, что в случае возбужденного состояния $1_u(^3P_1)$ квазимолекулы потенциальные кривые $U_{i1}(R)$ и $U_{f,\omega}(R)$ пересекаются в точке $R_c(\omega)$. Переход между ними при прохождении точки R_c во время относительного движения ядер сопровождается малой передачей энергии. Соответственно, вероятность такого перехода высока.

В случае возбужденного состояния $0_u^+(^3P_1)$ квазимолекулы потенциальные кривые $U_{i0}(R)$ и $U_{f,\omega}(R)$ не пересекаются (см. рис. 9) и переходы между электронными состояниями сопровождаются передачей большой порции энергии между быстрыми (электроны) и медленными (ядра) степенями свободы при всех R . В такой ситуации вероятности электронных переходов малы при всех $\omega > 0$, и поэтому константа скорости $K_{i1 \rightarrow f}(\omega)$ всегда существенно больше, чем $K_{i0 \rightarrow f}(\omega, T)$. Это под-

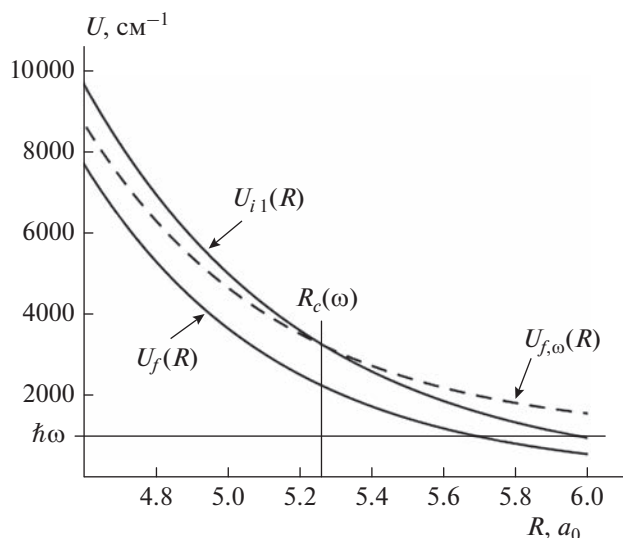


Рис. 8. Адиабатические потенциальные кривые квазимолекулы Ag–Ag: сплошные линии отвечают потенциальным кривым $U_f(R)$ и $U_{i1}(R)$ основного и возбужденного $1_u(^3P_1)$ состояний; штриховая линия – сдвинутая потенциальная кривая основного состояния $U_{f,\omega}(R)$. Вертикальной линией отмечено межъядерное расстояние $R_c(\omega)$, соответствующее точке пересечения кривых $U_{i1}(R)$ и $U_{f,\omega}(R)$.

тверждается конкретными численными расчетами с использованием метода МВЧ, поэтому всюду ниже рассматривается только вклад $K_{i1 \rightarrow f}(\omega)$ в голубое крыло контура линии излучения $F_{i,f,bw}(\omega, T)$.

Разностный потенциал $\Delta U_{i1,f}(R)$ имеет максимум $\hbar\omega_c = 2462 \text{ см}^{-1}$ при $R_c = 4.13a_0$. Следует подчеркнуть, что в этом случае $U_{i1}[R_c(\omega)] > 0$ и константа скорости $K_{i1 \rightarrow f}(\omega)$ начинает заметно уменьшаться на интервале ω от 100 до 2400 см^{-1} . С ростом ω при $\omega > \omega_c$ потенциальные кривые квазимолекулы $U_{i1}(R)$ и $U_{f,\omega}(R)$ не пересекаются, и падение $K_{i1 \rightarrow f}(\omega)$ становится резким. На рис. 10 представлены результаты расчетов голубого крыла контура линии

$$F_{i,f,bw}(\omega, T) = \frac{2}{3} \frac{n_{\text{Ar}} K_{i1 \rightarrow f}(\omega, T)}{\pi \omega^2}, \quad (62)$$

где $2/3$ – статистический вес перехода $i1 \rightarrow f$. Сравнение с зависимостью $F_{i,f,rw}(\omega, T)$, приведенной на рис. 7, показывает, что голубое крыло имеет заметную величину в гораздо более узком интервале изменения $|\omega|$, чем красное.

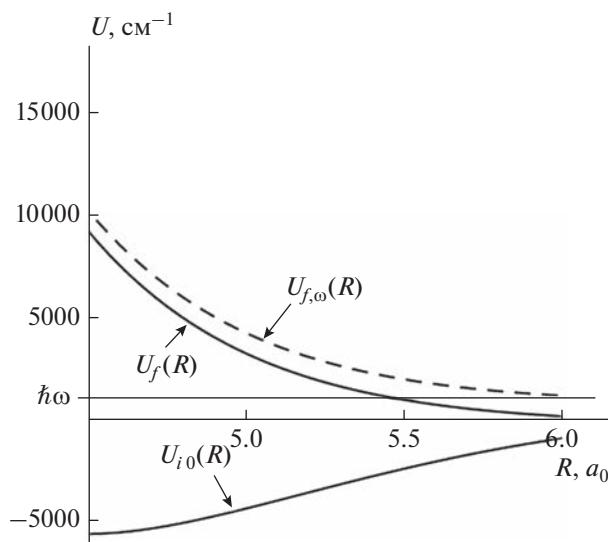


Рис. 9. Адиабатические потенциальные кривые квазимолекулы Ag–Ag: сплошные линии отвечают потенциальным кривым $U_f(R)$ и $U_{i0}(R)$ основного и возбужденного $0_u^+(^3P_1)$ состояний; штриховая линия – сдвинутая потенциальная кривая основного состояния $U_{f,\omega}(R)$.

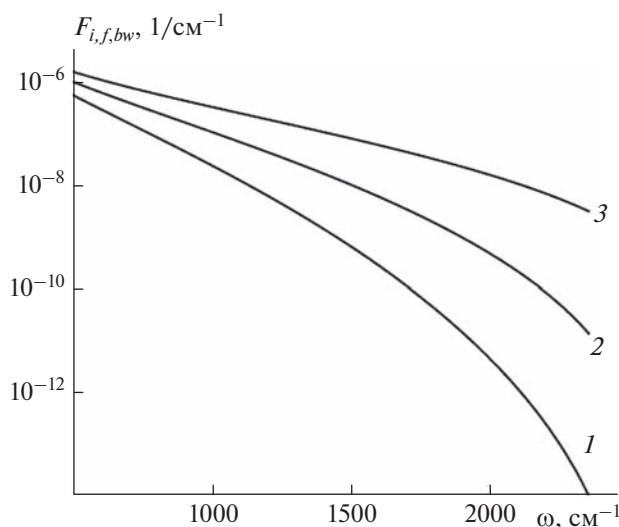


Рис. 10. Зависимости голубого крыла контура спектральной линии излучения $F_{i,f,bw}(\omega, T)$ квазимолекулы Ag–Ag, рассчитанные по формулам (55)–(59), (62) для различных значений температуры T : кривая 1 – $T = 600$ К; 2 – 1000 К; 3 – 2000 К. Расчет проводился при концентрации аргона $n_{\text{Ar}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложена формулировка единой франк-кондоновской теории уширения спектральных линий в газах в терминах тео-

рии медленных атомных столкновений, которая оказывается достаточно эффективной при качественном анализе механизмов уширения и построения соответствующих простых динамических моделей. В первую очередь это относится к центру и крыльям контура спектральной линии. Так, в случае крыльев, которые определяются межъядерными расстояниями порядка характерных размеров атомов, предложен простой и эффективный метод модифицированного волнового числа. Работа метода продемонстрирована на примере расчета красного и голубого крыльев контура линии излучения $\text{Ar}(^3P_1) \rightarrow \text{Ar}(^1S_0)$ возбужденных атомов аргона в собственном газе.

Тем не менее до сих пор имеются проблемы с развитием простых количественных методов расчета частот контура линии между центром и крыльями контура. Отсутствуют достаточно надежные простые подходы к оценке влияния столкновительных неадиабатических эффектов на уширение спектральных линий. Такие эффекты являются существенными в случае столкновения атомов с незаполненными внешними электронными оболочками.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер темы 122040500060-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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>
2. Harde H. // Intern. J. Atmos. Sci. 2013. V. 2013. P. 1; <https://doi.org/10.1155/2013/503727>
3. Chu H., Liu F., Zhou H. // Intern. J. Heat Mass Transf. 2011. V. 54. № 21–22. P. 4736; <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.06.002>
4. Голубков Г.В., Шапочкин М.Б. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 19; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19070033>
5. Yang S., Nagaraja S., Sun W. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. № 43. 433001; <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa87ee>
6. Левашов В.Ю., Козлов П.В., Быкова Н.Г. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 16; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2101009X>
7. Забелинский И.Е., Козлов П.В., Акимов Ю.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 22; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2111011X>
8. Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 23; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21120104>
9. Deminsky M., Adamson S., Chernysheva I. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. № 20. 205202; <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/20/205202>

10. *Собельман И.И.* Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963.
11. *Schuller F., Behmenburg W.* // Phys. Rep. 1974. V. 12. № 4. P. 273;
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(74\)90018-0](https://doi.org/10.1016/0370-1573(74)90018-0)
12. *Ben-Reuven A.* // Adv. Chem. Phys. 1975. V. 33. P. 235;
<https://doi.org/10.1002/9780470142523.ch5>
13. *Lewis E.L.* // Phys. Rep. 1980. V. 58. № 1. P. 1;
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(80\)90056-3](https://doi.org/10.1016/0370-1573(80)90056-3)
14. *Peach G.* // Adv. Phys. 1981. V. 30. № 3. P. 367;
<https://doi.org/10.1080/00018738100101467>
15. *Allard N., Kielkopf J.* // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. № 4. P. 1103;
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.54.1103>
16. *Sando K.M., Chu S.I.* // Adv. At. Mol. Phys. 1989. V. 25. P. 133;
[https://doi.org/10.1016/S0065-2199\(08\)60085-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2199(08)60085-8)
17. *Szudy J., Baylis W.E.* // Phys. Rep. 1996. V. 266. № 3–4. P. 127;
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(95\)00054-2](https://doi.org/10.1016/0370-1573(95)00054-2)
18. *Jabłoński A.* // Phys. Rev. 1945. V. 68. № 3–4. P. 78;
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.68.78>
19. *Jabłoński A.* // Phys. Rev. 1946. V. 69. № 1–2. P. 31;
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.69.31>
20. *Baranger M.* // Phys. Rev. 1958. V. 111. № 2. P. 481;
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.111.481>
21. *Baranger M.* // Phys. Rev. 1958. V. 112. № 3. P. 855;
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.112.855>
22. *Royer A.* // Can. J. Phys. 1974. V. 52. № 18. P. 1816;
<https://doi.org/10.1139/p74-238>
23. *Szudy J., Baylis W.E.* // J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 1975. V. 15. № 7–8. P. 641;
[https://doi.org/10.1016/0022-4073\(75\)90032-1](https://doi.org/10.1016/0022-4073(75)90032-1)
24. *Szudy J.* // Acta Phys. Pol. A. 1978. V. 54. № 6. P. 841.
25. *Herman P.S., Sando K.M.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 3. P. 1153;
<https://doi.org/10.1063/1.435804>
26. *Fano U.* // Phys. Rev. 1963. V. 131. № 1. P. 259;
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.131.259>
27. *Ben-Reuven A., Mukamel S.* // J. Phys. A: Math. Gen. 1975. V. 8. № 8. P. 1313;
<https://doi.org/10.1088/0305-4470/8/8/016>
28. *Rabin Y., Mukamel S.* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1980. V. 13. № 11. P. L331;
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/13/11/002>
29. *Demura A.V., Umanskii S.Y., Scherbinin A.V. et al.* // Intern. Rev. At. Mol. Phys. 2011. V. 2. № 2. P. 109.
30. *Demura A.V., Umanskii S.Y., Scherbinin A.V. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 397. № 1. 012033;
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/397/1/012033>
31. *Никитин Е.Е., Уманский С.Я.* Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях. М.: Атомиздат, 1979.
32. *Nikitin E.E., Umanskii S.Y.* Theory of slow atomic collisions / Eds. Goldanskii V.I., Gomer R., Schäfer F.P., Toennies J.P. Berlin, Heidelberg: Springer, 1984;
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-82045-8>
33. *Lewis E.L., Harris M., Alford W.J. et al.* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1983. V. 16. № 4. P. 553;
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/16/4/009>
34. *Julienne P.S.* // Spectral line shapes. V. 2. Berlin, New York: Walter de Gruyter & Co., 1983. P. 770.
35. *Julienne P.S., Mies F.H.* // Phys. Rev. A. 1984. V. 30. № 2. P. 831;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.30.831>
36. *Julienne P.S., Mies F.H.* // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. № 5. P. 3792;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.34.3792>
37. *Mies F.H., Smith A.L.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 3. P. 994;
<https://doi.org/10.1063/1.1727717>
38. *Sansonetti J.E., Martin W.C.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. № 4. P. 1559;
<https://doi.org/10.1063/1.1800011>
39. *Granovsky A.A.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. № 21. 214113;
<https://doi.org/10.1063/1.3596699>
40. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347;
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
41. *Tang K.T., Toennies J.P.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 11. P. 4976;
<https://doi.org/10.1063/1.1543944>
42. *Lewis E.L.* // Proc. Phys. Soc. 1967. V. 92. № 3. P. 817;
<https://doi.org/10.1088/0370-1328/92/3/334>
43. *Laporte P., Damany N., Damany H.* // Opt. Lett. 1987. V. 12. № 12. P. 987;
<https://doi.org/10.1364/OL.12.000987>
44. *Hu Y., Wang X., Zuo D.* // Vacuum. 2022. V. 203. 111229;
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111229>
45. *Takayanagi K.* // Prog. Theor. Phys. 1952. V. 8. № 1. P. 111;
<https://doi.org/10.1143/ptp/8.1.111>
46. *Никитин Е.Е.* Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970.
47. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Курс теоретической физики: Т. 3. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Физматлит, 2004.
48. *Langer R.E.* // Phys. Rev. 1937. V. 51. № 8. P. 669;
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.669>
49. *Найфэ А.Х.* Методы возмущений. М.: Мир, 1976.

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ ГАЗОДИСПЕРСНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОТОКА АЭРОВЗВЕСИ НА СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

© 2023 г. А. Г. Егоров^{1*}, А. С. Тизилев¹¹Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

*E-mail: eag@tltsu.ru

Поступила в редакцию 27.06.2022;
после доработки 14.10.2022;
принята в печать 20.10.2022

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния газодисперсных параметров потока аэровзвеси частиц алюминия: среднего диаметра частиц d_{32} и коэффициента избытка воздуха α , на скорость распространения пламени. Получены зависимости видимой скорости распространения пламени, u_f , от коэффициента избытка воздуха α для порошков алюминия марок АСД-1 с $d_{32} = 17.4$ мкм и АСД-4 с $d_{32} = 7.4$ мкм. Установлено, что количество максимумов и их расположение на графике зависимости $u_f(\alpha)$ определяется размером частиц. Для обеих марок порошков в богатой области ($\alpha \approx 0.2$) на графике зависимости $u_f(\alpha)$ имеется максимум. Для частиц алюминия с $d_{32} = 17.4$ мкм при увеличении α скорость распространения пламени монотонно уменьшается. Для частиц с $d_{32} = 7.4$ мкм имеется второй максимум в области стехиометрических составов аэровзвеси ($\alpha \approx 1.0$). Количество и расположение максимумов и их изменение в зависимости от среднего диаметра d_{32} позволяет сделать определенные выводы о механизме горения частиц алюминия.

Ключевые слова: скорость, пределы распространения пламени, состав, аэровзвесь, режим горения, коэффициент избытка воздуха.

DOI: 10.31857/S0207401X23040076, **EDN:** MWUNTF

ВВЕДЕНИЕ

Скорость распространения фронта пламени — одна из фундаментальных характеристик горения газовзвесей частиц металлов. Этот параметр используется как в теории горения, так и при решении прикладных задач [1, 2]. Исследование механизма распространения волны горения в потоках газовзвесей частиц энергоемких металлов необходимо для организации эффективных и управляемых рабочих процессов в камерах сгорания энергетических и технологических установок на порошкообразном металлическом горючем. Результаты исследований процессов горения металлов в качестве основного энергоносителя или энергетической добавки в настоящее время широко представлены в многочисленных публикациях, в частности в работах [3–9]. Однако ввиду различий в условиях и методиках проведения экспериментов полученные значения видимой скорости распространения фронта пламени изменяются в пределах от нескольких см/с до 1000 м/с и более [2]. При горении дисперсных металлов в потоке активного газа следует принимать во внимание не только влияние на скорость распространения фронта пламени газодинамических факторов, но

и газодисперсных характеристик газовзвеси, т.е. концентрации и размера частиц.

Известно [5], что одним из наиболее простых и доступных методов повышения реакционной способности порошкообразного металлического горючего, в частности алюминия, является уменьшение размеров его частиц, что способствует повышению удельной поверхности. В связи с чем по мере совершенствования технологий было налажено промышленное производство сферических порошков алюминия марок АСД-1, АСД-4, АСД-6 и др.

Размер частиц является одним из параметров, который оказывает определяющее влияние на скорость распространения фронта пламени в газодисперсных системах. Так, например, для аэровзвеси частиц алюминия с d_{32} в три раза меньше, чем у АСД-1, скорость распространения пламени u_f увеличивается в 1.5–2 раза [10].

В работе [11] представлены результаты решения задачи о скорости распространения фронта пламени в аэровзвеси частиц алюминия. Массовая концентрация изменялась в диапазоне 0.07–0.3 кг/м³, а диаметр частиц алюминия варьировался в диапазоне от 0.4 до 8 мкм. Результаты расчетов показали, что с увеличением размера частиц видимая скорость горения порошка алюминия в воздухе

стремится к одному и тому же значению независимо от радиуса частиц.

Экспериментально-теоретические исследования процесса распространения пламени по аэрозвеси частиц алюминия представлены в работе [12]. Было установлено, что по мере уменьшения диаметра частиц от микронного до наноразмерного диапазона скорость пламени увеличивается и происходит смена диффузионного режима горения на кинетический. Авторами работы [12] было отмечено, что универсального закона скорости распространения пламени для всего диапазона размеров частиц не существует.

Несмотря на большой объем проведенных исследований, остается открытым вопрос о влиянии концентрации (коэффициента избытка топлива φ или коэффициента избытка воздуха α) на видимую скорость распространения пламени в аэрозвесах частиц алюминия. Если в [12] было показано, что для отношений массы горючего к массе окислителя в интервале значений $\varphi = 0.65$ –1 скорость распространения фронта горения в аэрозвеси частиц алюминия размером 5.4–6.5 мкм практически постоянная и имеет величину 0.22–0.25 м/с, то в [13, 14] экспериментально установлено, что зависимость скорости пламени от концентрации частиц алюминия имеет слабо выраженный максимум.

Установлено, что скорость распространения пламени в аэрозвеси частиц алюминия увеличивается с уменьшением коэффициента избытка воздуха [4]. Результаты экспериментов при давлении меньше 0.1 МПа [5] подтвердили характер зависимости $u_f(\alpha)$, когда с уменьшением коэффициента избытка воздуха скорость распространения пламени увеличивается. Дальнейшие испытания при $p_0 = 0.1$ МПа показали, что u_f увеличивается в диапазоне изменения коэффициента избытка воздуха 0.1–0.6 как с уменьшением α , так и среднего диаметра частиц алюминия.

В работе [10] также было показано, что скорость распространения фронта химической реакции увеличивается при уменьшении коэффициента избытка воздуха от 1.0 до 0.1. Отмечено, что в диапазоне значений 1–1.5 коэффициент избытка воздуха α имеет незначительное влияние на скорость распространения пламени.

Если в работах [5, 10] показано, что максимальные значения скорости распространения пламени в богатых аэрозвесах частиц алюминия соответствуют значениям $\alpha \approx 0.1$ –0.2, а в области стехиометрии при $\alpha \approx 1.0$ изменения незначительные, то в работе [15] получена зависимость $u_f(\alpha)$, на которой показано, что максимальные значения скорости распространения пламени соответствуют значению $\alpha \approx 1.0$.

В работе [16] было проведено экспериментальное исследование скорости распространения ла-

минарного пламени в микро- и наноразмерных облаках аэрозвесей частиц алюминия. Получено, что для микрочастиц со средним диаметром $d_{32} = 6$ мкм был всего один максимум скорости распространения, который соответствовал концентрации 500–600 г/м³. Для наночастиц со средним диаметром $d_{32} = 250$ нм наблюдался еще один максимум при значениях концентрации 850–950 г/м³, который авторы объясняют горением мелких агломератов и отдельных частиц. Описанные данные для микрочастиц с $d_{32} = 6$ мкм не дают полного представления о характере зависимости скорости распространения пламени в диапазоне изменения концентраций 850–950 г/м³.

В работе [20] отмечено, что экспериментальные факты, наблюдавшиеся при горении различных газозвесей [16–19, 21] с характерным размером частиц 5–10 мкм, противоречат классическим представлениям теории горения. В указанных работах максимум на кривой зависимости $u_f(\varphi)$ смещен в область богатых смесей, тогда как согласно классическим представлениям теории горения максимальные значения скорости должны достигаться при стехиометрическом соотношении топлива и окислителя [22]. И что объяснение экспериментально наблюдаемому смещению максимума скорости фронта горения в область богатых топливом смесей следует искать в пространственной неоднородности распределения частиц топлива.

Поскольку известно [23], что поверхностное горение частиц алюминия может происходить как в диффузионной, так и в кинетической области, то необходима дополнительная информация для выявления режима горения. Эту информацию можно получить, анализируя зависимость скорости распространения пламени от величины коэффициента избытка воздуха, $u_f(\alpha)$.

Полученные в работах [24, 25] границы устойчивого горения в полидисперсном потоке аэрозвесей частиц алюминия позволили установить характер зависимости $u_f(\alpha)$. Установленная зависимость соответствует теоретическим представлениям, согласно которым при значениях $\alpha \approx 0.2$ и 1.0 при горении аэрозвесей частиц алюминия температура и тепловыделение принимают максимальные значения [4]. В работе [25] на график зависимости $u_f(\alpha)$ были нанесены экспериментальные значения скорости распространения пламени как для порошка марки АСД-4, так и для АСД-1, поэтому по нему нельзя определить режим горения для частиц алюминия каждой отдельной марки порошка. Для установления режимов, контролирующих горение частиц алюминия указанных марок порошков со средним диаметром $d_{32} = 7.4$ и 17.4 мкм, необходимо провести дополнительные исследования. На основе экспериментальных данных можно будет получить зави-

симости $u_f(\alpha)$ и по ним установить режимы, контролирующие горение порошков марок АСД-4 и АСД-1.

Из проведенного анализа опубликованных работ видно, что в настоящее время у исследователей нет единого мнения о влиянии концентрации и размера частиц алюминия на скорость распространения пламени в аэровзвесах. Экспериментальные работы отличаются как методикой проведения экспериментов, так и анализом полученных данных. Отсутствуют модели, которые позволили бы объяснить экспериментально наблюдаемый факт смещения максимума скорости фронта горения в область газовзвесей, богатых топливом. В большинстве опубликованных результатов экспериментальных исследований по распространению пламени по газовзвесям микродисперсных частиц алюминия отсутствуют отчетливо выраженные признаки как кинетического режима горения (резкий максимум скорости пламени вблизи стехиометрии), так и диффузионного (монотонный рост скорости пламени с ростом концентрации горючего) [23]. Нет однозначного ответа на вопрос, какой из параметров аэровзвеси определяет характер кривой зависимости $u_f(\alpha)$.

В связи с этим требуются дальнейшие исследования процесса распространения пламени в потоке аэровзвеси в широком диапазоне изменения концентраций и размеров частиц алюминия. Настоящая работа является продолжением исследований, результаты которых были представлены в работах [24, 25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и методика испытаний

Для проведения исследований процессов горения порошкообразного алюминия в потоке воздуха был разработан специальный стенд. Конструкция, а также системы управления и контроля испытательного стенда подробно описаны в работе [3]. Характеристики стенда позволяли получать на входе камеры сгорания экспериментальной установки поток аэровзвеси со следующими параметрами: расход порошка алюминия — 0.003–0.3 кг/с, расход воздуха — 0.01–0.5 кг/с, скорость воздуха — 10–300 м/с, температура воздуха — 293–773 К, давление — 0.1 МПа. Схема экспериментальной установки была приведена в работе [24]. В ней использовалась эжекторная подача порошкообразного алюминия. К камере смешения эжектора крепились сменные цилиндрические обечайки большего диаметра, тем самым образуя канал с внезапным расширением с заданным характерным размером стабилизатора $H = (D - d_0)$, где D — диаметр камеры сгорания, d_0 —

диаметр входного отверстия (диаметр камеры смешения эжектора).

В аэровзвеси в качестве дисперсного материала использовались алюминиевые порошки марок АСД-4, АСД-1, АСД-6, а также алюминиево-магниевого сплава марки АМД-50. Для измерения расхода порошка алюминия была разработана специальная система, которая состояла из источника питания, силоизмерительного датчика, электросекундомера, преобразователя и устройства печати. Данная система позволяла измерять расход порошка алюминия с погрешностью ~5%. Методика определения расхода порошка алюминия была такой же, как описанная в [24].

Начальная турбулентность потока аэровзвеси (ϵ_0) на входе в камеру сгорания варьировалась с помощью перфорированных дисков, которые устанавливались в камере смешения эжектора на различных расстояниях от плоскости внезапного расширения. Что позволяло увеличивать уровень начальной турбулентности от трубной, $\epsilon_0 = 5\%$, до повышенной, $\epsilon_0 = 22\%$.

Для определения скорости распространения фронта пламени в потоке аэровзвеси частиц алюминия в настоящей работе использовалась методика, основанная на механизме стабилизации пламени. Поскольку представляется наиболее целесообразным рассматривать механизм стабилизации прежде всего как явление зажигания в потоке на основе тепловой теории. Поэтому с точки зрения развитых в ней положений, в данном случае зажигания от нагретых продуктов горения зоны рециркуляции, границы срыва представляют собой по существу концентрационные границы, но относящиеся к среде, движущейся с заданной скоростью. Данная методика была апробирована ранее в других работах [5, 24, 25]. Так в работе [5] в экспериментах определялась скорость турбулентного горения аэровзвеси частиц алюминия, которая также оценивалась по критическому значению скорости потока аэровзвеси перед стабилизатором.

В настоящей работе использовали следующую методику по определению пределов устойчивого горения. При произвольном расходе воздуха и горючего запускали камеру сгорания, затем отключали свечу зажигания и уменьшали расход алюминия до наступления срыва. После того как расходы порошка и воздуха, соответствующие “бедному” срыву пламени, были зарегистрированы, процесс в камере восстанавливали и при том же самом расходе воздуха увеличивали расход алюминия до достижения “богатого” срыва пламени. Эти циклы повторяли при других значениях расхода и скорости воздуха до тех пор, пока не определился весь диапазон устойчивого горения. После определения границ устойчивого горения и с учетом того, что скорость набегающего на ста-

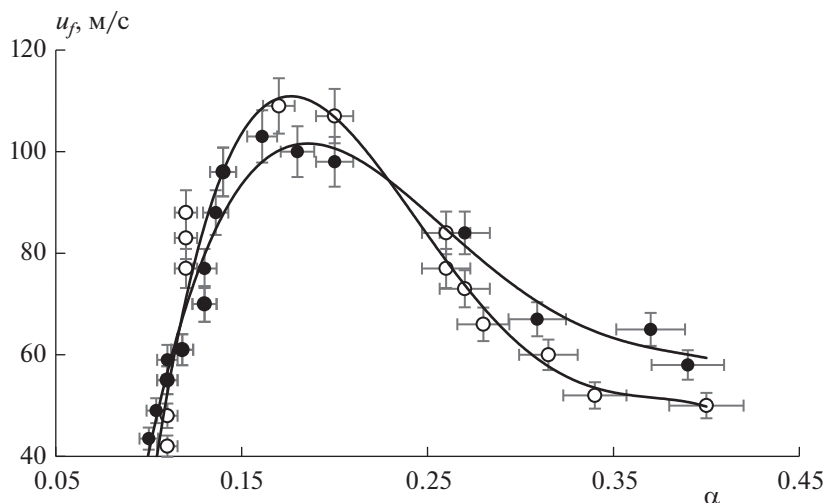


Рис. 1. Влияние коэффициента избытка воздуха на скорость распространения пламени в области богатых составов: ● — АСД-1 ($d_{32} = 17.4$ мкм), ○ — АСД-4 ($d_{32} = 7.4$ мкм); $D = 0.04$ м и $D = 0.07$ м, $\epsilon_0 = 5\%$, $p_0 = 0.1$ МПа, $T_0 = 293$ К; точки — эксперимент, линия — аппроксимация.

билизатор потока аэровзвеси в момент срыва пламени $u_{ср}$ равна видимой скорости распространения фронта пламени u_f , строили зависимость $u_f(\alpha)$. На графиках зависимости $u_f(\alpha)$ каждой точке соответствует как минимум пять измерений. Графики с доверительными интервалами строились и аппроксимировались посредством Excel 2016. Для всех графиков использовалась погрешность, выраженная в процентах.

Результаты экспериментов

Известно, что для аэровзвеси частиц алюминия, процесс горения которых протекает в кинетическом режиме, зависимость скорости распространения фронта пламени от коэффициента избытка окислителя должна иметь максимум в области стехиометрических составов аэровзвеси. Если же горение частиц контролируется диффузией окислителя к поверхности частицы или к зоне парового горения, то в этом случае максимальная скорость распространения фронта пламени достигается при концентрациях горючего, которые в несколько раз могут превышать стехиометрическую [23]. В связи с этим индикатором режима горения в потоке аэровзвеси частиц алюминия может служить зависимость скорости распространения пламени от коэффициента избытка окислителя. Для получения зависимости скорости распространения пламени от коэффициента избытка α воздуха в потоке аэровзвеси использовали порошки алюминия марок АСД-1 и АСД-4 со средним диаметром частиц $d_{32} = 17.4$ и 7.4 мкм соответственно.

Поскольку выше было отмечено, что в некоторых работах на зависимости $u_f(\alpha)$ наблюдалось смещение максимума скорости от стехиометрических в область богатых составов аэровзвесей, то в первую очередь были проведены исследования влияния концентрации и размера частиц на скорость распространения пламени в потоках богатых и стехиометрических составов.

Влияние коэффициента избытка воздуха на скорость распространения пламени в потоке аэровзвеси частиц алюминия в области богатых составов представлено на рис. 1. Из этого рисунка видно, что максимальные значения скорости распространения пламени для обеих марок порошков соответствуют $\alpha \approx 0.2$.

Увеличение скорости распространения пламени для частиц алюминия марки АСД-4 в диапазоне значений $\alpha \approx 0.1-0.2$ объясняется ростом температуры за счет реакции азотирования. Температура продуктов сгорания в этом случае составляет ~ 2400 К [26] и вдвое превосходит температуру воспламенения частиц алюминия. Можно предположить, что для порошка марки АСД-1 со средним размером частиц $d_{32} = 17.4$ мкм рост скорости распространения пламени обусловлен радиационным механизмом горения [27, 28]. Поскольку порошок АСД-1 представляет собой полидисперсную систему, то при преимущественно радиационном переносе тепла воспламенение крупных частиц наступает раньше. Это приводит к быстрому разогреву системы и увеличению скорости распространения пламени.

С увеличением коэффициента избытка воздуха $\alpha > 0.2$ наблюдается снижение скорости пламени как для аэровзвеси с АСД-4, так и с АСД-1.

Причем падение скорости распространения пламени для частиц с $d_{32} = 7.4$ мкм происходит резко из-за снижения температуры, поскольку при $\alpha > 0.2$ реакция азотирования прекращается. Так как горение частиц с $d_{32} = 17.4$ мкм контролируется диффузией, то снижение температуры для них не столь критично и скорость распространения пламени снижается не столь резко.

Влияние коэффициента избытка воздуха на скорость распространения пламени в потоке аэровзвеси частиц алюминия в области стехиометрических составов представлено на рис. 2. Из этого рисунка видно, что для частиц алюминия марки АСД-4 с $d_{32} = 7.4$ мкм, как и для газовых смесей, график зависимости $u_f(\alpha)$ имеет максимум вблизи стехиометрии при $\alpha \approx 1.0$. Поэтому можно предположить, что горение частиц алюминия с $d_{32} = 7.4$ мкм контролируется кинетикой химических реакций. Поскольку известно, что если горение частиц алюминия протекает в кинетическом режиме, то зависимость скорости пламени от коэффициента избытка воздуха должна иметь максимум в области стехиометрических составов аэровзвеси [23].

Для частиц алюминия с $d_{32} = 17.4$ мкм скорость распространения пламени вблизи стехиометрии практически не изменяется. Что соответствует данным, представленным в работах [5, 10], где показано, что максимальные значения скорости распространения пламени в богатых аэровзвесах частиц алюминия марки АСД-1 соответствуют значениям $\alpha \approx 0.1-0.2$, а в области стехиометрических составов при $\alpha \approx 1.0$ изменения незначительные.

Известно, что определить основной механизм передачи тепла в предпламенную зону можно, анализируя экспериментальные зависимости скорости распространения пламени от размера частиц [23]. В настоящей работе при использовании полученных экспериментальных данных была построена зависимость скорости распространения пламени u_f от обратного диаметра частиц $1/d_{32}$, которая представлена на рис. 3. Из этого рисунка видно, что полученная зависимость скорости распространения пламени от обратного диаметра частиц алюминия является линейной. Вероятно, что эта зависимость, так же как и для нормальной скорости [23, 29], является следствием диффузионного режима горения частиц алюминия.

Полученное противоречие может быть устранено, если предположить, что при атмосферном давлении в кислородсодержащих средах с уменьшением размера частиц режим их горения изменяется от контролируемого диффузией к контролируемому кинетикой поверхностных химических реакций. Это предположение косвенно подтверждают оценки характерных времен диф-

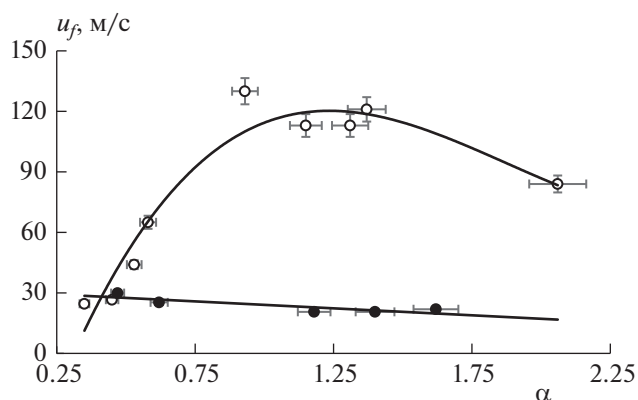


Рис. 2. Влияние коэффициента избытка воздуха на скорость распространения пламени в области стехиометрических составов. Обозначения и условия те же, что и для рис. 1.

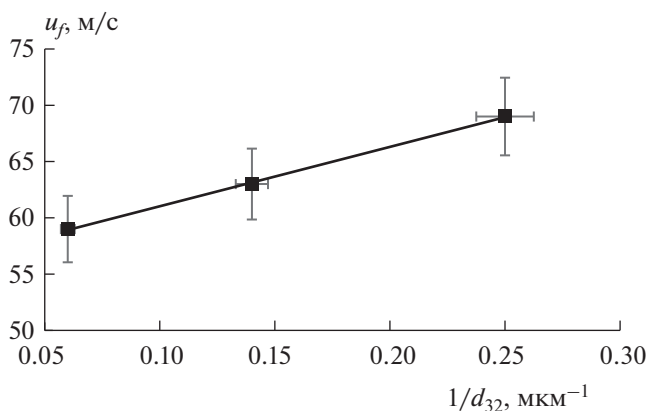


Рис. 3. Зависимость скорости распространения пламени от диаметра частиц при $\alpha = 0.14$, $p_0 = 0.1$ МПа, $T_0 = 293$ К; точки – эксперимент, линия – аппроксимация.

фузии реагентов и газофазных химических реакций [30].

На основе данных, представленных на рис. 1, 2, можно сделать вывод о том, что для аэровзвеси частиц алюминия с $d_{32} = 7.4$ мкм, процесс горения которых протекает в кинетическом режиме, зависимость $u_f(\alpha)$ должна иметь два максимума: один в области стехиометрических составов, второй – в области богатых составов. Для частиц с $d_{32} = 17.4$ мкм, горение которых контролируется диффузией окислителя к поверхности частицы или к зоне парофазного горения, зависимость $u_f(\alpha)$ имеет один максимум, и он должен находиться в области богатых составов.

Результаты, представленные на рис. 1, 2, а также данные, опубликованные в работах [3–5, 16–19],

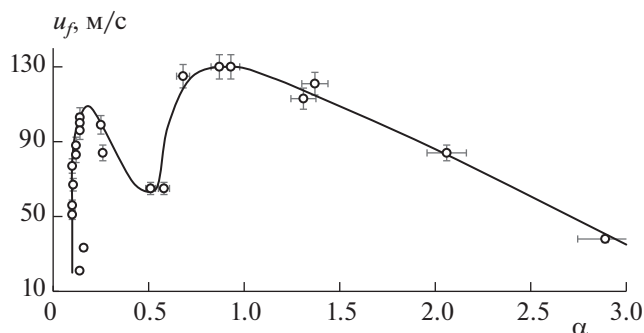


Рис. 4. Влияние коэффициента избытка воздуха на скорость распространения пламени. Порошок алюминия марки АСД-4 с $d_{32} = 7.4$ мкм, $D = 0.04\text{--}0.08$ м, $\epsilon_0 = 5\%$, $p_0 = 0.1$ МПа, $T_0 = 293\text{--}523$ К; точки — эксперимент; линия — аппроксимация.

получены в узком диапазоне изменения коэффициента избытка воздуха и не дают полного представления о характере всей зависимости $u_f(\alpha)$. Для получения ясности в данном вопросе необходимо иметь экспериментальные данные в более широком диапазоне изменения α . С этой целью был проведен большой цикл испытаний в камерах сгорания разного диаметра с широким варьированием начальных параметров потока аэрозвеси.

На рис. 4 показано влияние коэффициента избытка воздуха на скорость распространения пламени в потоке аэрозвеси частиц алюминия марки АСД-4 в диапазоне изменений $\alpha = 0.1\text{--}3.0$. Из этого рисунка видно, что график зависимости $u_f(\alpha)$ имеет два максимума: один в богатой, второй — в стехиометрической области составов аэрозвеси. В богатой области резкий рост скорости распространения пламени достигает своих максимальных величин при значениях $\alpha \approx 0.2$. Увеличение скорости распространения фронта пламени при данных значениях α происходит за счет увеличения температуры при протекании экзотермической реакции азотирования [26]. Второй максимум скорости распространения пламени на кривой зависимости $u_f(\alpha)$ соответствует значению $\alpha \approx 1.0$; он также обусловлен ростом температуры [4]. При дальнейшем обеднении смеси скорость распространения фронта пламени уменьшается. Таким образом, для порошка алюминия марки АСД-4 со средним диаметром частиц $d_{32} = 7.4$ мкм, горение которых протекает в кинетическом режиме, зависимость $u_f(\alpha)$ соответствует теоретическим представлениям, согласно которым при значениях $\alpha \approx 0.2$ и 1.0 в аэрозвесях частиц алюминия тепловыделение, температура и скорость распространения фронта пламени принимают максимальные значения [4, 24–26].

Данные, представленные на рис. 4, говорят о том, что характер зависимости скорости распространения турбулентного фронта пламени от коэффициента избытка воздуха в потоке аэрозвеси частиц микронного размера с $d_{32} = 7.4$ мкм качественно совпадает с характером зависимости скорости распространения ламинарного пламени от концентрации в облаке аэрозвесей наноразмерных частиц алюминия с $d_{32} = 250$ нм. Вероятнее всего, авторы работ [16–19] также получили бы вторые локальные максимумы для частиц алюминия микронного размера с $d_{32} \approx 6$ мкм при исследовании горения в облаках аэрозвесей в диапазоне концентраций $850\text{--}950$ г/м³.

На рис. 5 показано влияние коэффициента избытка воздуха на скорость распространения пламени в потоке аэрозвеси частиц алюминия марки АСД-1 в диапазоне изменений $\alpha = 0.1\text{--}2.0$. Из этого рисунка видно, что на графике зависимости $u_f(\alpha)$ имеется один максимум, который соответствует значению коэффициента избытка воздуха $\alpha \approx 0.2$. Поскольку частицы алюминия марки АСД-1 со средним размером $d_{32} = 17.4$ мкм реагируют в воздухе при атмосферном давлении в диффузионном режиме, то при увеличении массовой концентрации увеличивается суммарная площадь поверхности частиц. В связи с чем наблюдается интенсификация процессов лучистого переноса тепла между частицами, приводящая к соответствующему увеличению скорости распространения фронта пламени [17]. В работе [31] отмечено, что радиационные эффекты могут играть если не ведущую, то весьма существенную роль в процессах волнового горения газозвесей частиц металлов.

Таким образом, из рис. 4, 5 видно, что для обеих марок порошков в области богатых составов ($\alpha \approx 0.2$) на графике зависимости $u_f(\alpha)$ имеется максимум. Для частиц алюминия марки АСД-1, горящих в диффузионном режиме, с увеличением коэффициента избытка воздуха скорость распространения пламени монотонно уменьшается. Это говорит о слабой (неэкспоненциальной) зависимости скорости горения от температуры. Для частиц алюминия марки АСД-4, реагирующих в кинетическом режиме (скорость горения существенно зависит от температуры), график зависимости $u_f(\alpha)$ имеет второй максимум в области стехиометрических составов ($\alpha \approx 1.0$).

Известно, что посредством целенаправленного воздействия на поверхностную оксидную пленку можно изменить макрокинетику воспламенения и горения индивидуальных частиц алюминия [5]. Одним из методов модификации является объемная активация алюминия различными металлами, в частности магнием. Для алюминиево-магниевых сплавов наблюдается снижение температурных и концентрационных пределов

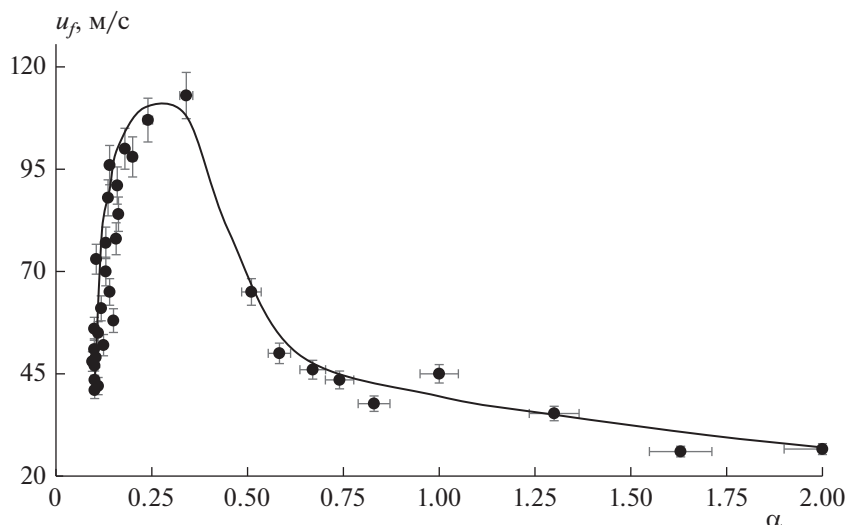


Рис. 5. Влияние коэффициента избытка воздуха на скорость распространения пламени. Порошок алюминия марки АСД-1 с $d_{32} = 17.4$ мкм, $D = 0.04\text{--}0.08$ м, $p_0 = 0.1$ МПа, $\varepsilon_0 = 5\%$, $T_0 = 293\text{--}523$ К; точки — эксперимент, линия — аппроксимация.

воспламенения по сравнению с чистым алюминием. Данное обстоятельство, вероятно, должно отразиться и на характере зависимости скорости распространения пламени от коэффициента избытка воздуха в потоке аэровзвеси с частицами алюминий-магниевого сплава.

Для проведения исследований и получения зависимости скорости распространения пламени от коэффициента избытка воздуха был выбран порошок алюминий-магниевого сплава марки АМД-50, частицы которого содержали 50% Al + 50% Mg. Средний диаметр основной фракции порошка АМД-50 составлял $d_{32} = 10$ мкм.

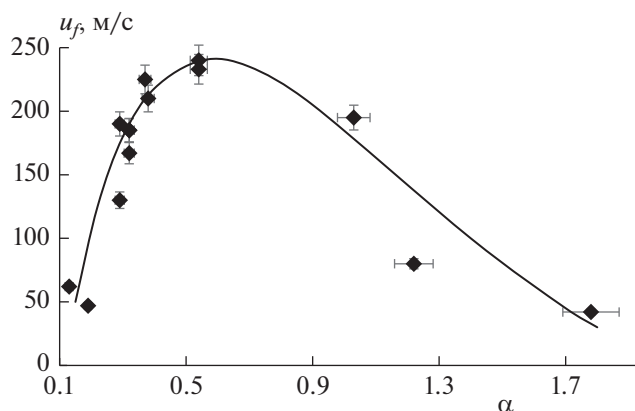


Рис. 6. Зависимость скорости распространения пламени от коэффициента избытка воздуха. Порошок сплава АМД-50 с $d_{32} = 10$ мкм, $D = 0.04$ м, $\varepsilon_0 = 5\%$, $p_0 = 0.1$ МПа, $T_0 = 293$ К; точки — эксперимент, линия — аппроксимация.

На рис. 6 представлена зависимость $u_f(\alpha)$ в потоке аэровзвеси с АМД-50 в диапазоне изменения $\alpha = 0.1\text{--}1.8$. Из этого рисунка видно, что в потоке аэровзвеси с АМД-50 максимальное значение скорости распространения пламени соответствует $\alpha \approx 0.5$, тогда как в потоке с частицами алюминия оно зафиксировано при $\alpha \approx 0.2$. Вероятно, это обстоятельство обусловлено двухстадийностью процесса горения алюминий-магневых сплавов, когда на первоначальной стадии из частицы выгорает в основном магний. Горение алюминий-магневых сплавов существенно отличается от горения как алюминия, так и магния и сильно зависит от соотношения компонентов в сплаве и параметров окислительной среды [32].

В работе [2] было отмечено, что общий характер зависимостей скорости распространения пламени от концентрации для чистых металлов алюминия и магния согласуется с данными, полученными ранее другими исследователями. В отличие от чистых металлов для аэровзвеси частиц алюминий-магниевого сплава максимальное значение скорости было зарегистрировано при концентрации частиц алюминия $c = 0.4$ кг/м³.

Если для АСД-4 со средним диаметром частиц $d_{32} = 7.4$ мкм на графике зависимости $u_f(\alpha)$ имеется второй максимум при $\alpha \approx 1.0$, то для АМД-50 с $d_{32} = 10$ мкм он отсутствует. Это можно объяснить тем, что для частиц сплава АМД-50 со средним диаметром $d_{32} \approx 10$ мкм происходит смена с кинетического режима горения на контролируемый

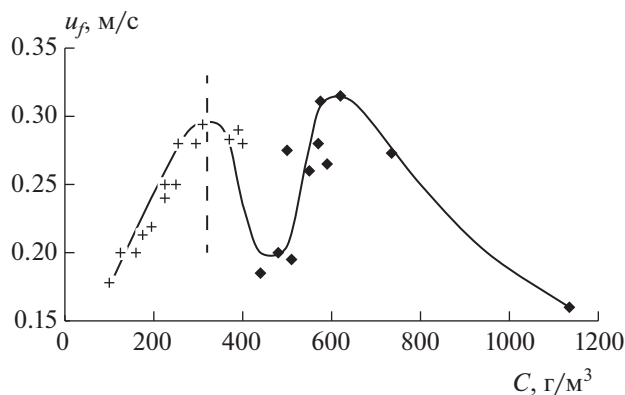


Рис. 7. Зависимость скорости распространения пламени от концентрации: + — порошок алюминия с $d_{32} = 6$ мкм данные [18]; ◆ — порошок алюминия с $d_{32} = 6$ мкм данные [16]; сплошная линия — аппроксимация, штриховая линия — стехиометрический состав.

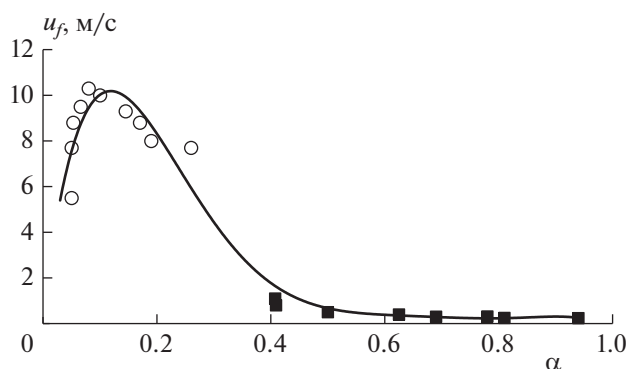


Рис. 8. Зависимость скорости распространения пламени от коэффициента избытка воздуха для порошка АСД-1 с $d_{32} = 17.4$ мкм: ○ — данные [26], ■ — данные [1].

диффузией, т.е. реализуется переходный режим горения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявленный в настоящей работе характер зависимости скорости распространения пламени от газодисперсных параметров позволяет правильно интерпретировать результаты исследований, полученные как в потоках, так и в неподвижных аэровзвесах частиц алюминия.

На рис. 7 показана аппроксимация экспериментальных данных по зависимости скорости распространения пламени в облаках аэровзвесей частиц алюминия с $d_{32} = 6$ мкм от концентрации, полученных в работах [16, 18]. Из этого рисунка видно, что зависимость скорости распростране-

ния ламинарного пламени от концентрации в неподвижном облаке аэровзвеси качественно коррелируют с характером зависимости $u_f(\alpha)$ в турбулентном потоке аэровзвеси частиц алюминия марки АСД-4 с $d_{32} = 7.4$ мкм.

Из рис. 7 также видно, что на кривой зависимости скорости распространения пламени от концентрации, $u_f(C)$, тоже имеется два максимума. Максимум скорости распространения пламени в области стехиометрических составов ($C \approx 320$ г/м³), полученный в работе [18], соответствует классическим представлениям теории горения. Согласно этой теории резкий максимум скорости горения аэровзвеси в области стехиометрических составов указывает на кинетический режим горения частиц алюминия с $d_{32} = 6$ мкм. Известно, что в тех случаях, когда горение частиц горючего контролируется кинетикой химических реакций, максимум скорости пламени, как и в газах, находится в области стехиометрических составов [23]. Второй максимум на кривой зависимости $u_f(C)$ в области богатых составов, полученный авторами [16], обусловлен ростом температуры за счет реакции азотирования [26], поскольку для частиц, реагирующих в кинетическом режиме, скорость распространения пламени существенно зависит от температуры.

Учитывая то обстоятельство, что в последние годы получено достаточно много экспериментальных результатов по определению закона горения микродисперсных частиц алюминия, позволяющих утверждать, что в области размеров $d_{32} < 10$ мкм происходит смена режима горения [23], можно предположить, что и частицы алюминия марки АСД-4 с $d_{32} = 7.4$ мкм также реагируют в кинетическом режиме. Таким образом, можно сделать вывод, что для частиц алюминия с $d_{32} < 10$ мкм, горение которых протекает в кинетическом режиме и скорость горения которых существенно зависит от температуры, зависимость скорости распространения пламени от концентрации должна иметь два максимума: первый — в области богатых составов, второй — в области стехиометрических.

Известно [23], что сдвиг максимума скорости в область богатых смесей и слабое изменение скорости горения в окрестности стехиометрии присущи диффузионному режиму горения частиц алюминия. На рис. 8 представлена аппроксимация экспериментальных данных полученных в работах [1, 26] для порошка алюминия марки АСД-1 с $d_{32} = 17.4$ мкм. В данном случае, когда горение контролируется диффузией окислителя к поверхности частицы или к зоне парофазного го-

рения, зависимость $u_f(\alpha)$ имеет один максимум в области богатых смесей при значениях $\alpha \approx 0.2$.

Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, позволили выявить характер зависимости скорости распространения пламени от коэффициента избытка воздуха в потоках аэровзвесей, содержащих порошки марок АСД-4 и АСД-1. Установлено, что характер зависимости $u_f(\alpha)$ определяется режимом горения аэровзвеси, который, в свою очередь, зависит от размера частиц алюминия. Для частиц алюминия марки АСД-4 с $d_{32} = 7.4$ мкм, горение которых контролируется кинетикой химических реакций и сильно зависит от температуры, максимальные значения скорости распространения пламени соответствуют значениям коэффициента избытка воздуха $\alpha \approx 0.2$ и 1.0. Для частиц алюминия марки АСД-1 с $d_{32} = 17.4$ мкм, горение которых протекает в диффузионном режиме и слабо зависит от температуры, зависимость $u_f(\alpha)$ имеет один максимум скорости распространения пламени, соответствующий значению $\alpha \approx 0.2$.

Получено, что для частиц сплава АМД-50 со средним диаметром $d_{32} = 10$ мкм на графике зависимости $u_f(\alpha)$ имеется один максимум, который соответствует значению коэффициента избытка воздуха $\alpha \approx 0.5$. Данный факт объясняется характерными особенностями горения АМД-50 и сменной кинетического режима горения на контролируемый диффузией, т.е. реализуется переходный режим горения, обусловленный размером частиц алюминиево-магниевого сплава.

Выявленные закономерности влияния газодисперсных параметров потока аэровзвеси частиц алюминия на скорость распространения пламени можно использовать для построения корректных физических моделей горения и правильной интерпретации экспериментальных данных. Они также могут найти практическое применение при организации рабочего процесса и разработке методов и средств управления процессом сгорания дисперсного алюминия в камерах энергетических и технологических установок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронцовский А.В., Крылов В.И., Арефьев К.Ю., Гусев А.А. // Инж. журн.: наука и инновации. 2017. № 1(61). С. 2.
2. Алексеев А.Г., Судакова И.В. // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19. № 5. С. 34.
3. Егоров А.Г. Процессы горения порошкообразного алюминия в прямоточных камерах реактивных двигателейных установок. Самара: Изд-во СНЦ РАН, 2004.
4. Малинин В.И. Внутрикамерные процессы в установках на порошкообразных металлических горючих. Екатеринбург–Пермь: УрО РАН, 2006.
5. Ягодников Д.А. Воспламенение и горение порошкообразных металлов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009.
6. Махов М.Н. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 71; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090083>
7. Коротких А.Г., Сорокин И.В., Селихова Е.А., Архипов В.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 32; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20070080>
8. Шмелев В.М. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 75; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20080099>
9. Вадченко С.Г., Алымов М.И. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 22; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2203013X>
10. Кудрявцев В.М., Сухов А.В., Воронцовский А.В., Пеньков С.Н. // Высокотемпературные газовые потоки, их получение и диагностика. Вып. 4. Харьков: ХАИ, 1986. С. 66.
11. Моисеева К.М., Крайнов А.Ю., Дементьев А.А. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 4. С. 26.
12. Huang Y., Risha G.A., Yang V., Yetter R.A. // Combust. and Flame. 2009. V. 156. № 1. P. 5.
13. Афанасьев С.Н., Жарков В.Ю., Озеров Е.С. // Физика аэродисперсных систем. Вып. 27. Киев, Одесса: Вища шк., 1985. С. 39.
14. Goroshin S., Palečka J., Berghorson J. // Prog. Energy Combust. Sci. 2022. V. 91. 100994; <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.100994>
15. Кудрявцев В.М., Сухов А.В., Воронцовский А.В., Шпара А.П. // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 6. С. 49.
16. Bocanegra E.P., Sarou-Kanian V., Davidenko D., Chauveau C., Gökalp I. // Prog. Propulsion Phys. 2009. V. 1. P. 47.
17. Risha G.A., Huang Y., Yetter R.A., Yang V. // 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reno, Nevada, 2005. AIAA Paper 2005-739.
18. Бойчук Л.В., Шевчук В.Г., Швец А.И. // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 6. С. 51.
19. Goroshin S., Fomenko I., Lee J.H.S. // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. V. 26. Pittsburgh: The Combust. Inst. 1996. 2. P. 1961.
20. Гринчук П.С. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 3. С. 32.
21. Kobayashi H., Ono N., Okuyama Y., Niioka T. // Proc. 25th Sympos. (Intern.) on Combustion. V. 25. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1994. P. 1693.
22. Щетинков Е.С. Физика горения газов. М.: Наука, 1965.
23. Полетаев Н.И. // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52 № 6. С. 60.
24. Тизлов А.С., Егоров А.Г. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 3. С. 35.

25. *Егоров А.Г.* // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 1. С. 48.
26. *Ягодников Д.А., Сухов А.В., Малинин В.И., Кирьянов И.М.* // Вестн. МГТУ. "Сер. Машиностроение". 1990. № 1. С. 121.
27. *Озерова Г.Е., Степанов И.М.* // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 5. № 2. С. 627.
28. *Тодес О.М., Гольцикер А.Д., Ионушас К.К.* // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10. № 1. С. 83.
29. *Агеев Н.Д., Горошин С.В., Золотко А.Н., Полетаев Н.И., Шошин Ю.Л.* // Горение гетерогенных и газовых систем. Матер. IX Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1989. С. 83.
30. *Полетаев Н.И.* Пылевые пламена металлов: получение, свойство, применение. Дис. ... д-ра физ-мат. наук. Одесса: ОНУ им. И.И. Мечникова, 2013.
31. *Ярин Л.П.* Основы теории горения двухфазных сред. Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1987.
32. *Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашипов Л.Я.* Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977.

ИЗЛУЧЕНИЕ АРГОНА ЗА ФРОНТОМ СИЛЬНОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ПРЯМОЕ СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© 2023 г. П. В. Козлов¹, А. Л. Кусов¹, Н. Г. Быкова¹, И. Е. Забелинский¹,
В. Ю. Левашов^{1*}, Г. Я. Герасимов¹

¹Институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: vyl69@mail.ru, levashovvy@imec.msu.ru

Поступила в редакцию 13.08.2022;

после доработки 13.09.2022;

принята в печать 20.09.2022

Измерены радиационные характеристики ударно-нагретого аргона в диапазоне скоростей ударной волны 4.5–7.8 км/с при давлении газа перед ее фронтом 0.25, 1.0 и 5.0 Торр. Получены интегральные по времени развертки излучения, а также временные зависимости интенсивности излучения ударно-нагретого аргона на длине волны 420 нм в абсолютных единицах. Представлены результаты прямого статистического моделирования методом Монте-Карло радиационно-химических процессов в аргоне за фронтом сильной ударной волны. В модели учитываются процессы возбуждения и ионизации атома электронным ударом, излучения и поглощения для дискретного спектра, тормозное излучение, процессы фотоионизации и фоторекомбинации, а также уширение атомарных линий. Проведено сравнение экспериментальных и расчетных данных.

Ключевые слова: ударная волна, эксперимент, ударная труба, неравновесное излучение, аргон, метод DSMC.

DOI: 10.31857/S0207401X23040106, **EDN:** MXCLGM

ВВЕДЕНИЕ

Распространение ударных волн большой интенсивности с образованием низкотемпературной плазмы сопровождается сложными физико-химическими процессами как во фронте волны, так и в зоне релаксации [1]. К таким процессам можно отнести обмен энергией между поступательными, вращательными, колебательными и электронными степенями свободы частиц газа, газофазные и гетерогенные химические реакции, излучение и др. [2]. Для описания такого рода явлений необходима разработка математических моделей с соответствующим набором параметров, а также их валидация [3].

Например, при входе космического корабля в атмосферу Земли со второй космической скоростью и выше тепловой поток к поверхности аппарата имеет две составляющие: конвективную от молекул ударно-нагретого газа и радиационную, связанную с излучением газа [4]. Роль конвективной и радиационной составляющих теплового потока до сих пор остается неясной ввиду неопределенности параметров компьютерных моделей и сложности в проведении прямых летных экспериментов [5]. Считается, что при входе космического корабля в атмосферу Земли со второй кос-

мической скоростью радиационный нагрев становится сравнимым с конвективным нагревом [6]. Из численного моделирования следует, что для второй космической скорости около 90% радиационного теплового потока связано с излучением атомарных линий, а около 60% радиационного потока происходит из области вакуумного ультрафиолета. При входе в атмосферу Венеры из-за огромной плотности ее атмосферы и высокой скорости входа радиационный тепловой поток является преобладающим. Для газовых гигантов типа Юпитера радиационный поток также должен быть значительным. Поэтому необходимо создание соответствующих моделей для численного моделирования.

Аргоновая низкотемпературная плазма, образующаяся за фронтом сильной ударной волны, является удобным объектом для тестирования различных столкновительно-радиационных (CR, collisional-radiative) моделей излучения ударно-нагретых газов [7–9]. Это связано, прежде всего, с отсутствием у частиц газа внутренних степеней свободы: вращательных и колебательных, а также процессов диссоциации. Изучение аргоновой плазмы позволяет определить ведущие физические процессы за фронтом ударной волны, кото-

рые связаны с ионизацией, возбуждением энергетических уровней атомов и ионов и их дезактивацией в условиях высоких температур. Кроме того, в экспериментах с аргоном на ударных трубах можно добиться больших скоростей и температур по сравнению с воздухом.

Исследованию радиационных характеристик аргоновой плазмы в широком интервале температур, давлений и длин волн посвящено большое количество экспериментальных работ. В основном они выполнялись на плазматронах, магнетронах и лазерных установках [10–13]. В настоящей работе представлены экспериментальные данные по излучению аргоновой плазмы, полученные в ударной трубе НИИ механики МГУ. Теоретическое описание процесса проведено с помощью метода прямого статистического моделирования Монте-Карло (DSMC, Direct Simulation Monte-Carlo).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Экспериментальные данные по излучению ударно-нагретого аргона были получены в модернизированной двухдиафрагменной ударной трубе DDST-M (modified double-diaphragm shock tube) Института механики МГУ им. М.В. Ломоносова. Принцип действия ударной трубы диаметром 5 см и система регистрации излучения описаны ранее [14]. Труба относится к ударным установкам на детонационном горении, в которых инициирование сильной ударной волны осуществляется за счет детонационного сжигания в камере высокого давления стехиометрической смеси кислорода и водорода, разбавленной гелием. Модернизация исходной двухдиафрагменной ударной трубы за счет включения в ее конструкцию дополнительного элемента (форкамеры) позволила оптимизировать детонационный процесс и увеличить энергоэффективность установки [15]. В частности, удалось повысить скорость ударной волны, V_{SW} , в аргоне до 11 км/с при начальном давлении газа перед ударной волной $p_0 = 0.25$ Торр.

Система регистрации излучения ударной трубы позволяет измерять спектральные характеристики ударно-нагретого газа в широком диапазоне спектра — от вакуумного ультрафиолета до инфракрасной области. В зависимости от поставленных задач система регистрации фиксирует либо спектральное распределение интенсивности излучения, либо временное изменение интенсивности излучения на заданных длинах волн. Для определения интенсивностей излучения в абсолютных единицах проводилась калибровка системы регистрации путем стандартной процедуры сравнения с излучением известных калибровочных источников [16].

МЕТОД ПРЯМОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Теоретическое описание процесса излучения аргоновой плазмы обычно проводится с помощью CR-моделей путем решения уравнений уровневой кинетики [8] или стационарных балансовых уравнений [11]. Метод DSMC основан на построении процесса, который имитирует движение частиц газа, а также их столкновения между собой с возбуждением внутренних степеней свободы и излучением фотонов [17–19]. При этом большое количество реальных частиц газа заменяется гораздо меньшим набором модельных частиц. Столкновения между частицами моделируются как мгновенный случайный переход системы из одного состояния в другое, что отличает метод DSMC от метода молекулярной динамики, в котором столкновения рассматриваются детерминировано. Макроскопические свойства газа, такие как плотность и средняя скорость, получаются в установившихся потоках путем усреднения свойств частиц по времени. Метод DSMC успешно используется в настоящее время для моделирования различных физико-химических процессов в газовой фазе [20, 21]. Основные идеи метода и используемые параметры применительно к аргоновой плазме приведены в работе [22].

Метод DSMC позволяет учесть основные процессы в низкотемпературной плазме и при этом фактически не имеет ограничений по числу рассматриваемых уровней энергии системы. В то время как при решении уравнений кинетики с ростом числа уровней катастрофически увеличивается матрица уравнений, требующая обращения, и решение требует либо больших машинных ресурсов, либо упрощенных моделей межуровневых переходов.

При температуре газового потока $T \geq 10000$ эВ начинают возбуждаться электронные уровни атомов и ионов. При электронных переходах в молекулах изменяются параметры частиц (колебательный и вращательный кванты и т.д.), поэтому возбужденная и невозбужденная частицы рассматриваются как отдельные компоненты. Для аргоновой плазмы это относится только к изменению энергии ионизации для различных атомарных уровней. Дискретный набор уровней атомов и ионов аргона, учитываемых в данной модели, принят в соответствии с приведенным в работе [8]. Начальное состояние системы сталкивающихся частиц газа задается с помощью функции распределения Максвелла.

Для описания процесса столкновений между частицами системы необходимо задать модель взаимодействия частиц. Основная трудность при моделировании методом DSMC процессов с излучением состоит в необходимости рассмотрения столкновений частиц с возбуждением электрон-

ных уровней. В настоящей работе для моделирования возбуждения атома электронным ударом используется модифицированное выражение [2] – борновское приближение:

$$\sigma_{n \rightarrow m} = \pi a_0^2 \left(\frac{d}{a_0} \right)^2 f_{nm} \frac{(E_m - E_n)}{(E + E_n)} \times \ln \left(\frac{E + E_n}{E_m - E_n} \right) \Theta(E + E_n - E_m), \quad (1)$$

где $\sigma_{n \rightarrow m}$ – сечение перехода с уровня n на более высоко лежащий уровень m ; E – кинетическая энергия налетающего электрона; E_n и E_m – энергии электронных уровней n и m ; d – параметр модели ($d \sim a_0$, где $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ – радиус первой борновской орбиты); $\Theta(x)$ – функция Хэвисайда, выражающая собой закон сохранения энергии $E > E_m - E_n$; f_{nm} – сила осциллятора дипольного перехода $|n\rangle \rightarrow |m\rangle$.

При тушении, т.е. обратных переходах $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$, сечение выражается как

$$\sigma_{m \rightarrow n} = \pi a_0^2 \left(\frac{d}{a_0} \right)^2 f_{mn} \frac{(E_m - E_n)}{(E + E_m)} \ln \left(\frac{E + E_m}{E_m - E_n} \right). \quad (1a)$$

На рис. 1 представлено сравнение сечения возбуждения атома аргона из основного состояния $(3p^6)^1S_0$ в состояние $3p^54s$, вычисленного по выражению (1), с квантовомеханическими расчетами [23, 24], а также с имеющимися экспериментальными данными [25, 26]. Видно, что данная зависимость вполне адекватно описывает зависимость сечения возбуждения от энергии электрона E .

Процесс ионизации атома аргона в результате столкновения с другим атомом или с электроном описывается с помощью модели полной энергии столкновения [17]. В этом случае сечение ионизации записывается в следующем виде:

$$\sigma_i = \pi a_0^2 \left(\frac{d}{a_0} \right)^2 \left(\frac{E}{E_i} - 1 \right)^\alpha \left(\frac{E}{E_i} \right)^{-\beta} \Theta(E - E_i). \quad (2)$$

Здесь E – полная энергия сталкивающихся частиц; E_i – энергия ионизации; α , β и d – параметры модели. Сечение рекомбинации определяется с использованием данных по константе равновесия и выражения для сечения ионизации (2). Процесс диэлектронной рекомбинации, когда в качестве третьего тела выступает электрон атома, не рассматривается.

В модели учитываются также процессы излучения–поглощения для дискретного спектра, тормозное излучение, процессы фотоионизации и фоторекомбинации, а также уширение атомарных линий. Для описания процессов излучения–поглощения использовались коэффициенты Эйнштейна A_{nm} для спонтанного излучения, а также коэффициенты индуцированного излучения и коэф-

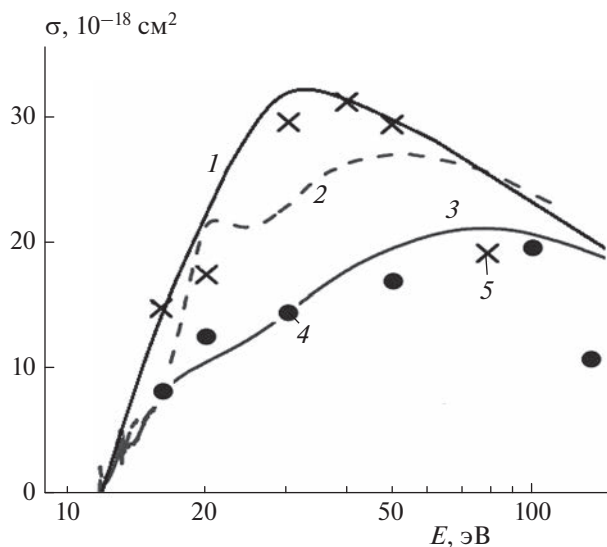


Рис. 1. Сечение возбуждения атома аргона электронным ударом из основного состояния $(3p^6)^1S_0$ в состояние $3p^54s$: 1 – расчет по формуле (1); 2 и 3 – результаты квантовомеханических расчетов из работ [23] и [24], соответственно; 4 и 5 – экспериментальные данные из работ [25] и [26] соответственно.

фициенты поглощения [27]. Интенсивность тормозного излучения электронов при их взаимодействии с ионами оценивалась по формуле Крамера [28]. Сечения фотоионизации и фоторекомбинации, связанные друг с другом соотношениями равновесия, вычислялись по упрощенным формулам [8]. Уширение спектральных линий, когда спектр из-за различных процессов взаимодействия излучающих атомов начинает размазываться по частоте, оценивалось с помощью профилей Гаусса и Лоренца [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов измерены радиационные характеристики ударно-нагретого аргона в диапазоне скоростей ударной волны $V_{sw} = 4.5\text{--}7.8 \text{ км/с}$ при давлении газа перед фронтом ударной волны $p_0 = 0.25\text{--}5.0 \text{ Торр}$. Основной объем полученной информации содержится в интегральных по времени развертках излучения (панорамные спектры) в интервале длин волн $\lambda = 200\text{--}1100 \text{ нм}$, который соответствует ультрафиолетовому, видимому и инфракрасному спектральным диапазонам. На рис. 2 приведен панорамный спектр излучения аргона при различных значениях p_0 и V_{sw} . Видно, что излучение аргона состоит из линейчатого спектра атомов с максимальной интенсивностью в диапазоне $\lambda = 700\text{--}950 \text{ нм}$ и непрерывного фона с максимальной интенсивностью в диапазоне $\lambda = 400\text{--}500 \text{ нм}$. Излучение в непрерывном спектре определяется

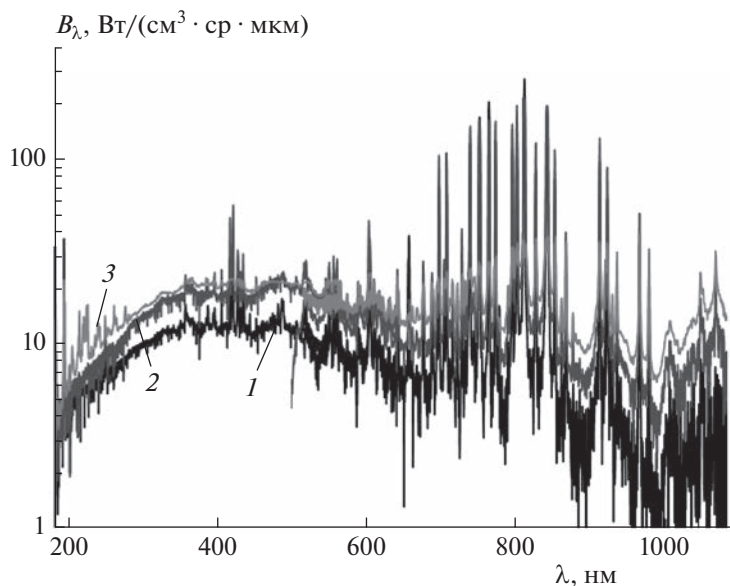


Рис. 2. Интегральная по времени плотность излучения атома аргона за фронтом ударной волны: 1 – $p_0 = 0.25$ Торр, $V_{SW} = 7.58$ км/с; 2 – $p_0 = 1.00$ Торр, $V_{SW} = 5.68$ км/с; 3 – $p_0 = 5.00$ Торр, $V_{SW} = 4.59$ км/с.

концентрацией электронов за фронтом ударной волны и включает их тормозное и фоторекомбинационное излучение [29]. Следует отметить, что в панорамных спектрах излучения, показанных на рис. 2, вместе с увеличением давления p_0 уменьшается скорость ударной волны V_{SW} . Это приводит к тому, что приведенные спектрограммы не сильно отличаются друг от друга.

На рис. 3 представлены данные измерения эволюции излучения атомарной линии аргона $\lambda = 420$ нм, которая описывает переход $3s^2 3p^5 \left({}^2P_{3/2}^{\circ} \right) 5p \rightarrow 3s^2 3p^5 \left({}^2P_{3/2}^{\circ} \right) 4s$, при начальном давлении $p_0 = 1$ Торр и различных скоростях ударной волны. Хорошо видно, что скорость ударной волны оказывает существенное влияние на величину радиационного теплового потока J , а также на интервал времени от момента прихода ударной волны до момента начала излучения. Этот интервал определяет время задержки излучения, в течение которого происходит наработка возбужденных атомов аргона. В частности, при скорости ударной волны $V_{SW} = 4.61$ км/с начало излучения соответствует моменту времени $t = 14$ мкс, а при $V_{SW} = 6.31$ км/с излучение наблюдается с задержкой, составляющей около 2 мкс. Временная эволюция индивидуальных линий спектра дает информацию о механизмах возбуждения и дезактивации атомных уровней и используется для тестирования разрабатываемых теоретических моделей [30].

Результаты DSMC-моделирования излучения аргоновой плазмы и их сравнение с эксперимен-

тальными данными приведены на рис. 4, где показан панорамный спектр излучения ударно-нагретого аргона при давлении перед фронтом ударной волны $p_0 = 0.25$ Торр и ее $V_{SW} = 7.7$ км/с. Наблюдается достаточно хорошее согласие вычисленных и измеренных спектрограмм. Особенно это относится к спектральному диапазону $\lambda = 700\text{--}950$ нм, где основную роль играет линейчатый спектр излучения атомов аргона. Измеренное фоновое излучение на всем исследованном спектральном интервале лежит выше теоретических оценок, что может быть объяснено не совсем корректным описанием тормозного излучения, а также различием расчетных и экспериментальных значений электронных концентраций и температур, что сильно влияет на интенсивность излучения. Следует отметить, что фоновое излучение ударно-нагретого воздуха, наблюдаемое в экспериментах на ударной трубе EAST, эксплуатируемой в Исследовательском центре NASA Ames, также значительно превышает расчетные значения, полученные с помощью компьютерной программы NEQAIR [31]. Эти факты, с одной стороны, наглядно свидетельствуют о недостаточности теоретического описания и необходимости тщательного анализа сечений процессов. С другой стороны, качественно расчет и эксперимент находятся в хорошем согласии, что говорит об адекватности используемых моделей.

Сравнение экспериментальных и вычисленных профилей излучения атомарной линии с длиной волны $\lambda = 420$ нм в ударно-нагретом аргоне показано на рис. 5. Приведенные результаты пересчитаны с временных зависимостей излучения

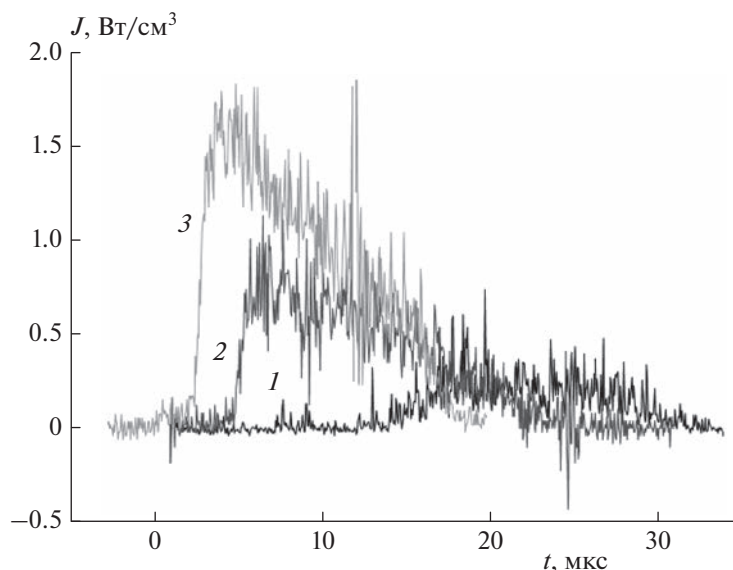


Рис. 3. Временные осциллограммы излучения линии с длиной волны $\lambda = 420$ нм атома аргона при начальном давлении $p = 1$ Торр и различных скоростях ударной волны V_{SW} : 4.61 (1), 5.71 (2) и 6.31 (3) км/с.

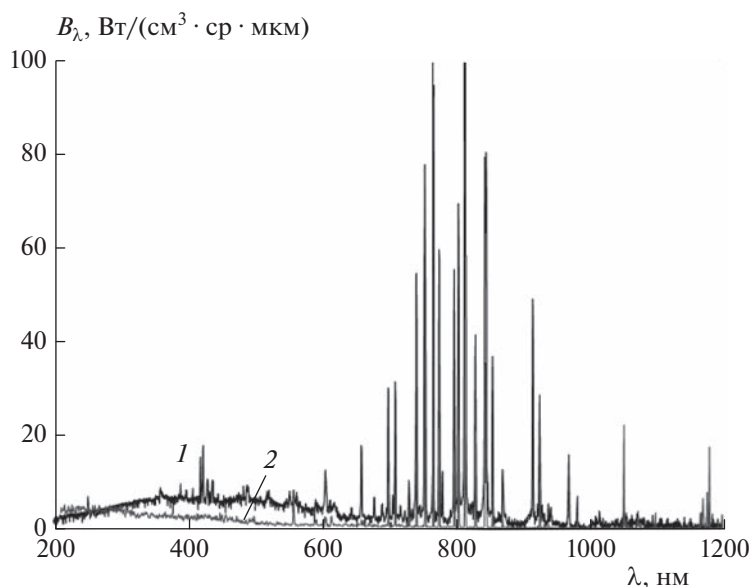


Рис. 4. Сравнение экспериментальной (1) и теоретической (2) интегральной по времени плотности излучения атома аргона за фронтом ударной волны при начальном давлении $p_0 = 0.25$ Торр и скорости ударной волны $V_{SW} = 7.7$ км/с.

на линейные, где координата x равна расстоянию точки наблюдения от фронта ударной волны. Видно, что теоретический профиль, полученный при $V_{SW} = 7.70$ км/с, располагается между двумя измеренными профилями при $V_{SW} = 7.61$ и 7.79 км/с соответственно. Измеренные профили излучения характеризуются резким нарастанием интенсивности излучения I после прохождения ударной волной точки наблюдения, причем увеличение

скорости ударной волны ведет к росту максимума интенсивности. Вычисленный профиль имеет более пологое изменение величины I , которое завершается резким пиком максимума и последующим спадом.

Результаты вычисления плотности газа ρ и концентрации электронов N_e и их сравнение с экспериментальными данными, полученными при $p_0 = 2.06$ Торр и $V_{SW} = 5.53$ км/с, приведены на

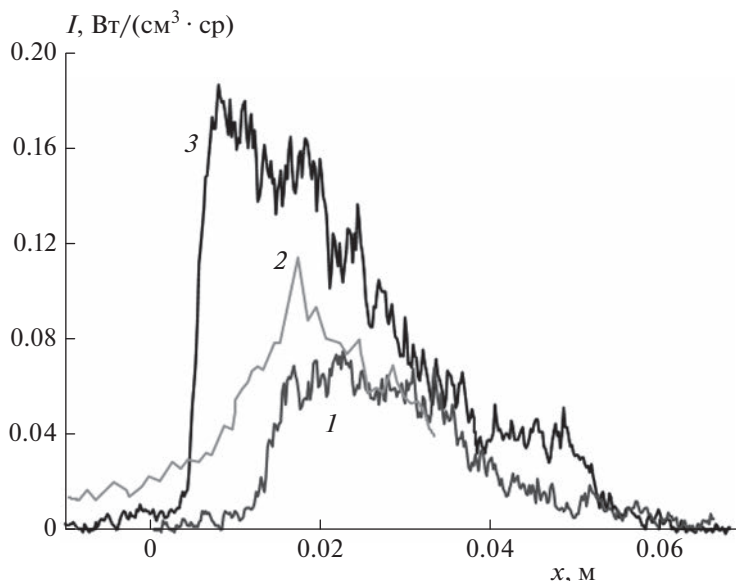


Рис. 5. Сравнение экспериментальной (1, 3) и теоретической (2) эволюции излучения линии с длиной волны $\lambda = 420$ нм атома аргона при начальном давлении $p_0 = 0.25$ Торр и различных скоростях ударной волны V_{SW} : 7.61 (1), 7.70 (2) и 7.79 (3) км/с.

рис. 6 и 7. Расчеты проведены с помощью моделей DSMC и CR [8], экспериментальные данные взяты из работы [32]. Видно, что разработанная нами модель DSMC более точно описывает поведение экспериментальных точек для плотности ρ на всем исследованном интервале расстояний x точки наблюдения от фронта ударной волны. Расчетная зависимость концентрации электро-

нов N_e методом DSMC на начальном этапе процесса несколько опережает экспериментально измеренный рост данной величины, в то время как результаты расчета методом CR описывают резкий рост концентрации N_e с небольшой задержкой. В целом обе модели дают адекватное описание процесса образования низкотемпературной плазмы в ударно-нагретом аргоне.

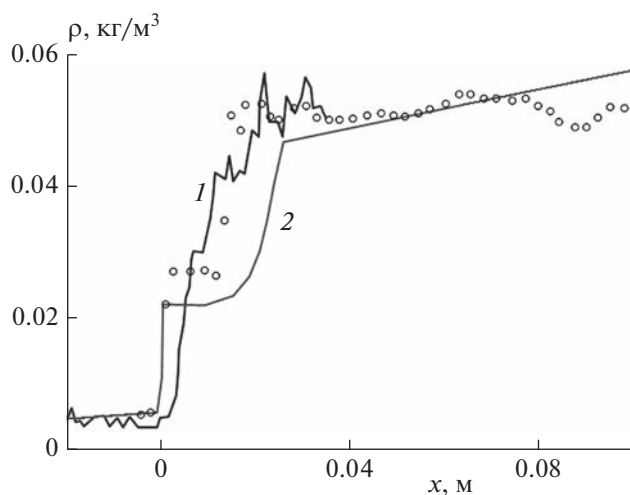


Рис. 6. Распределение плотности в ударной волне, распространяющейся со скоростью $V_{SW} = 5.53$ км/с по аргону при $p_0 = 2.06$ Торр: 1 – расчет по модели DSMC; 2 – расчет по модели CR; точки – экспериментальные данные.

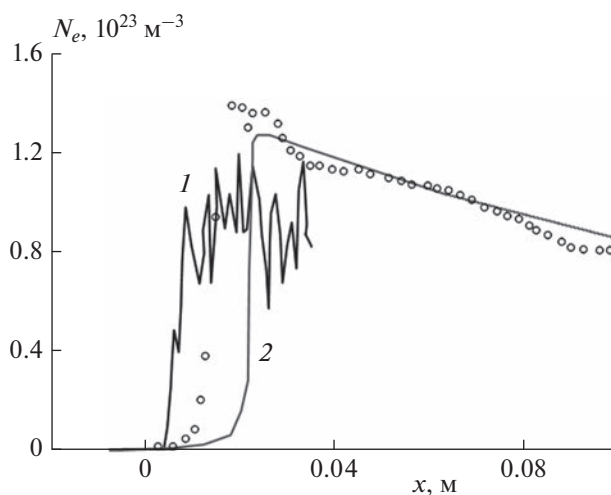


Рис. 7. Распределение концентрации электронов в ударной волне, распространяющейся со скоростью $V_{SW} = 5.53$ км/с по аргону при $p_0 = 2.06$ Торр: 1 – расчет по модели DSMC; 2 – расчет по модели CR; точки – экспериментальные данные.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены панорамные спектры излучения ударно-нагретого аргона в диапазоне скоростей ударной волны $V_{SW} = 4.5\text{--}7.8$ км/с при давлении газа перед фронтом ударной волны $p_0 = 0.25\text{--}5.0$ Торр в интервале длин волн $\lambda = 200\text{--}1100$ нм. Анализ полученных результатов показывает, что излучение аргона состоит из линейчатого спектра атомов с максимальной интенсивностью в диапазоне $\lambda = 700\text{--}950$ нм и непрерывного фона с максимальной интенсивностью в диапазоне $\lambda = 400\text{--}500$ нм.

Проведено измерение временной зависимости излучения атомарной линии аргона $\lambda = 420$ нм при начальном давлении $p_0 = 1$ Торр и различных скоростях ударной волны. Показано, что скорость ударной волны оказывает существенное влияние на величину радиационного теплового потока, а также на интервал времени от момента прихода ударной волны до момента начала излучения.

Теоретическое описание процесса излучения аргоновой плазмы проведено с помощью DSMC-модели. Вычислен панорамный спектр излучения ударно-нагретого аргона при давлении перед фронтом ударной волны $p_0 = 0.25$ Торр и скорости ударной волны $V_{SW} = 7.7$ км/с, а также профиль излучения атомарной линии с $\lambda = 420$ нм. Наблюдается достаточно хорошее согласие вычисленных и измеренных спектрограмм, однако требуется дальнейшее изучение скоростей рассматриваемых процессов.

Работа выполнена в рамках задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации “Экспериментальное и теоретическое исследование кинетических процессов в газах” (регистрационный номер АААА-А19-119012990112-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Surzhikov S.* // AIAA Paper. 2017. № 2017-1147.
2. *Park C.* Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics. N.Y.: Wiley, 1990.
3. *Суржиков С.Т.* // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 7. С. 48.
4. *Johnston C.O., Brandis A.M.* // J. Spacecr. Rockets. 2015. V. 52. P. 105.
5. *Суржиков С.Т.* Компьютерная аэрофизика спускаемых космических аппаратов. Двухмерные модели. М.: Физматлит, 2018.
6. *Lemal A., Jacobs C.M., Perrin M.-Y. et al.* // J. Thermophys. Heat Transfer. 2016. V. 30. P. 197.
7. *Kano K., Suzuki M., Akatsuka H.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2000. V. 9. P. 314.
8. *Kapper M.G., Cambier J.-L.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. № 113308.
9. *Abrantes R.J.E., Karagozian A.R., Bilyeu D., Le H.P.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 216. P. 47.
10. *Evdokimov K.E., Konischev M.E., Pichugin V.F., Sun Z.* // Resour.-Effic. Technol. 2017. V. 3. P. 187.
11. *Chai K.-B., Kwon D.-H.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 227. P. 136.
12. *Dzierżęga K., Zawadzki W., Sobczuk F. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 237. № 106635.
13. *Sun J.-H., Sun S.-R., Zhang L.-H., Wang H.-X.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2020. V. 40. P. 1383.
14. *Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 23.
15. *Забелинский И.Е., Козлов П.В., Акимов Ю.В. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 22.
16. *Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 26.
17. *Bird G.A.* Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows. Oxford: Clarendon Press, 1994.
18. *Mewes D., Mayinger F.* // Rarefied Gas Dynamics. Heat and Mass Transfer. Berlin: Springer, 2005. P. 275.
19. *Кусов А.Л.* // Мат. моделирование. 2015. Т. 27. № 12. С. 33.
20. *Titarev V.A., Frolova A.A., Rykov V.A. et al.* // J. Comput. Appl. Math. 2020. V. 364. № 112354.
21. *Beyer J., Pfeiffer M., Fasoulas S.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 280. № 108083.
22. *Кусов А.Л., Левашов В.Ю., Герасимов Г.Я. др.* // Физ.-хим. кинетика в газ. динамике. 2020. Т. 21. № 2. С. 1.
23. *Zatsarinny O., Bartschat K.* // J. Phys. B. 2004. V. 37. № 23. P. 4693.
24. *Zatsarinny O., Wang Y., Bartschat K.* // Phys. Rev. A. 2014. V. 89. 022706.
25. *Hoshino M., Murai H., Kato H. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 585. P. 33.
26. *Filipović D.M., Marinković B.P., Pejčev V., Vušković L.* // J. Phys. B. 2000. V. 33. № 11. P. 2081.
27. *Бай Шу-и.* Динамика излучающего газа. М.: Мир, 1968.
28. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматлит, 2008.
29. *Jung Y.-D., Kim C.-G.* // J. Plasma Phys. 2002. V. 67. P. 191.
30. *Левашов В.Ю., Козлов П.В., Быкова Н.Г., Забелинский И.Е.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 16.
31. *Collen P.L., Doherty L.J., McGilvray M.* // Intern. Conf. FAR-2019. 2019. № 1053360.
32. *Bristow M.P.F.* // UTIAS. Tech. Rep. № 158. 1971.

УДК 541.124

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ УДАРНО-НАГРЕТОГО ВОЗДУХА ПО ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ АТОМНЫХ ЛИНИЙ

© 2023 г. Н. Г. Быкова¹, И. Е. Забелинский¹, П. В. Козлов¹, Г. Я. Герасимов¹, В. Ю. Левашов^{1*}

¹Институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: vyl69@mail.ru, levashovvy@imec.msu.ru

Поступила в редакцию 11.10.2022;

после доработки 15.11.2022;

принята в печать 21.11.2022

Представлены результаты измерения радиационных характеристик атомных компонент ударно-нагретого воздуха в вакуумно-ультрафиолетовой области. Эксперименты проведены в ударной трубе STS Института механики МГУ при скоростях ударной волны 7.3–10.7 км/с и начальных давлениях в камере низкого давления 0.125, 0.2 и 0.25 Торр. Построена аналитическая модель радиационного процесса, учитывающая поглощение излучения при его прохождении поперек ударной волны вдоль луча наблюдения. Обработка с помощью этой модели экспериментальных зависимостей интенсивности излучения от времени для основных полос излучения позволила предложить радиационный метод определения электронной температуры ударно-нагретого газа. Представленные данные сравниваются с экспериментальными результатами, полученными другими методами.

Ключевые слова: ударные волны, излучение, воздух, ударная труба, электронная температура.

DOI: 10.31857/S0207401X23040040, **EDN:** MVTAZT

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в освоении космического пространства связан, прежде всего, с созданием новых систем защиты спускаемых космических аппаратов от тепловых нагрузок [1]. Это, в свою очередь, требует достоверной оценки величин тепловых потоков к поверхности аппарата при его движении в атмосфере Земли, для чего применяются различные экспериментальные и теоретические методики. Большое количество экспериментальных работ по исследованию физико-химических процессов, протекающих в высокотемпературном слое газа вблизи поверхности спускаемого космического аппарата, проведено в ударных трубах [2, 3]. К ним, в частности, относятся эксперименты по изучению ударно-волновой структуры потока вблизи обтекаемой поверхности [4], по определению аэродинамических сил и температурных градиентов [5, 6], а также по измерению радиационных характеристик ударно-нагретых газов [7]. Следует отметить, что доля радиационной составляющей теплового нагрева аппарата при сверхорбитальных скоростях его входа в атмосферу Земли заметно увеличивается по сравнению с конвективной [8].

Большую роль в оценке интенсивности тепловых нагрузок на поверхность спускаемого аппарата играют методы численного моделирования [9]. Тем не менее лежащая в основе моделирования кинетика высокотемпературных процессов, протекающих в ударно-нагретом высокотемпературном газе, в настоящее время далека от полного понимания [10]. Особый интерес для тестирования радиационно-столкновительных моделей, лежащих в основе различных методов вычислительной гидродинамики, представляют такие параметры газа, как электронная температура и электронная плотность. Это объясняется тем, что электроны играют основную роль в процессах возбуждения и ионизации частиц газа за фронтом ударной волны, что, в свою очередь, определяет интенсивность неравновесного излучения газа в широком диапазоне спектра и, соответственно, уровень радиационных потоков к поверхности спускаемого аппарата [11].

Для измерения электронной температуры низкотемпературной плазмы применяются различные методы диагностики. К ним, в частности, относятся зондовые методы [12–14] и метод томсоновского рассеяния лазерного излучения [15]. В настоящей работе предложен другой метод определения температуры электронов в высокотемпе-

ратурном газе за фронтом ударной волны, основанный на измерении интенсивности излучения атомов в области вакуумного ультрафиолета (VUV). Полученные данные хорошо согласуются с результатами измерений электронной температуры в ударно-нагретом воздухе зондовым методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Эксперименты по измерению радиационных характеристик ударно-нагретого воздуха проводились в ударной трубе STS (standard shock tube) Института механики МГУ. Установка состоит из двух секций: камеры высокого давления длиной 0.7 м и камеры низкого давления длиной 4 м. Внутренний диаметр ударной трубы по всей ее длине составляет 50 мм. Схема установки и подробное описание ее основных узлов приведены в работе [16]. Ударный процесс запускается при воспламенении в камере высокого давления стехиометрической смеси водорода и кислорода, разбавленной гелием (до 70%).

Измерительная система установки состоит из вакуумного монохроматора VM-1, который через вакуумный канал соединен с ударной трубой. Источник калиброванного VUV-излучения (дейтериевая лампа L879-01 производства компании Hamamatsu (Japan)) размещается с другой стороны ударной трубы. Сравнение измеренного сигнала с соответствующим сигналом калибровочного источника позволяет представить измеренные интенсивности излучения в абсолютных единицах. Подробное описание методики калибровки измерительной системы в спектральном диапазоне $\lambda = 120\text{--}185$ нм приведено в работе [17]. Весь оптический тракт измерительной системы предварительно полностью откачивался, так как образующийся в воздухе под действием радиации озон является мощным поглотителем VUV-излучения. Для регистрации спектрального распределения излучения (панорамных спектров) в диапазоне длин волн $\lambda = 115\text{--}400$ нм использовалась ICCD-камера LEGA-VUV. Временная эволюция излучения регистрировалась с помощью фотомножителя R6836 (Hamamatsu Japan) с чувствительностью в области $\lambda = 115\text{--}320$ нм. Скорость ударной волны, V_{sw} , измерялась с помощью пьезодатчиков.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Мощность спонтанного излучения единичного объема высокотемпературного газа в пределах спектральной линии в отсутствие поглощения определяется выражением [18]

$$I_{mn}(\lambda) = \frac{hc}{\lambda_{mn}} A_{mn} N_m S(\lambda), \quad (1)$$

где λ_{mn} — длина волны оптического перехода $m \rightarrow n$, h — постоянная Планка, c — скорость света, A_{mn} — коэффициент Эйнштейна для спонтанного перехода, N_m — заселенность верхнего уровня. Контур спектральной линии $S(\lambda)$, для которого имеет место соотношение $\int_{-\infty}^{\infty} S(\lambda) d\lambda = 1$, обычно описывается функцией Фойгта, представляющей собой свертку гауссова (доплеровского), $S_G(\lambda)$, и лоренцовского (дисперсионного), $S_L(\lambda)$, распределений [19]:

$$S_V(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} S_G(\lambda') S_L(\lambda - \lambda') d\lambda'. \quad (2)$$

Гауссово распределение, нормированное на единицу площади и характеризующее хаотичное распределение частиц по проекции скорости на ось наблюдения с полушириной, равной доплеровской ширине $\Delta\lambda_D$, имеет вид

$$S_G(\lambda) = \frac{2}{\Delta\lambda_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{4 \ln(2) (\lambda - \lambda_{mn})^2}{\Delta\lambda_D^2} \right\}. \quad (3)$$

Под полушириной линии здесь и далее подразумевается ширина на уровне половины от максимального значения, которое достигается в центре линии. Дисперсионное распределение, нормированное на единицу площади с лоренцовской полушириной $\Delta\lambda_L$, описывается выражением

$$S_L(\lambda) = \frac{\Delta\lambda_L / 2\pi}{(\lambda - \lambda_{mn})^2 + (\Delta\lambda_L / 2)^2}. \quad (4)$$

Фойгтовский профиль спектральной линии (2), где распределения $S_G(\lambda)$ и $S_L(\lambda)$ описываются соответственно соотношениями (3) и (4), имеет следующее аналитическое выражение [20]:

$$S_F(\lambda) = 2 \left(\frac{\ln 2}{\pi^3} \right)^{1/2} \frac{a}{\Delta\lambda_D} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (u - y)^2} dy, \quad (5)$$

$$a = \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_D} (\ln 2)^{1/2}; \quad u = \frac{\lambda - \lambda_{21}}{\Delta\lambda_D} 2 (\ln 2)^{1/2}.$$

Доплеровская полуширина спектральной линии определяется температурой газа T , атомным весом μ излучающей частицы и длиной волны λ_{mn} [21]:

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \cdot 10^{-7} \lambda_{mn} (T/\mu)^{1/2}. \quad (6)$$

Доплеровская полуширина $\Delta\lambda_D$ для атомов азота и кислорода в VUV-области спектра при $T = 10000$ К составляет величину $(2 \div 3) \cdot 10^{-2}$ Å. Минимальное значение лоренцовской ширины спектральной линии равно сумме естественных ширин

верхнего и нижнего уровней перехода $m \rightarrow n$. Для линии атома азота с $\lambda = 120$ нм естественная ширина линии составляет $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ Å, а для линии атома кислорода с $\lambda = 130$ нм — $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ Å. Однако в низкотемпературной плазме энергетические уровни излучателей испытывают другие виды уширения дисперсионного типа, такие как резонансное, ударное и штарковское. Для резонансного уширения при не очень больших давлениях справедливо выражение [22]

$$\Delta v_{res} = \frac{2}{3\pi} \frac{e^2}{mv} f N_0, \quad (7)$$

где e и m — заряд и масса электрона, v и f — частота и сила осциллятора оптического перехода, N_0 — число атомов в единице объема. Используя известные соотношения, формулу (7) можно преобразовать к виду

$$\Delta \lambda_{res} = \Delta v_{res} \frac{\lambda_{mn}^2}{c} = \frac{g_m}{g_n} \frac{A_{mn} \lambda_{mn}^5}{12\pi^3 c} N_0, \quad (8)$$

где A_{mn} — коэффициент Эйнштейна для перехода $m \rightarrow n$, g_m и g_n — статистические веса уровней m и n соответственно. Так, для $\lambda = 120$ нм ширина линии $\Delta \lambda_{res} \approx 10^{-22} N_0$, т.е. при $N_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ имеем $\Delta \lambda_{res} \approx 10^{-5}$ нм. Для сравнения доплеровская ширина этой линии при температуре 9000 К составляет 0.0022 нм. Заметим, что для линий из видимого диапазона величина $\Delta \lambda_{res}$ гораздо больше. Например, для линии атома кислорода с $\lambda = 777$ нм имеем $\Delta \lambda_{res} \approx 1.3 \cdot 10^{-19} N_0$, т.е. при $N_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ширина линии $\Delta \lambda_{res} \approx 0.013$ нм, что равняется доплеровской ширине линии при $T \approx 9000$ К.

Для спектральных линий, нижним уровнем для которых является основное состояние излучателя, еще одним фактором, заметно влияющим на наблюдаемую форму контура спектральной линии, является самопоглощение излучения. В первую очередь, к таким линиям относятся резонансные линии атомов азота и кислорода, которые расположены в области вакуумного ультрафиолета. В общем случае решение вопроса о форме контура линии в условиях самопоглощения является довольно трудной задачей. Однако в приближении однородного источника, которое можно считать оправданным в приложении к ударной волне для направления наблюдения поперек распространения волны, эта задача может быть решена.

Ослабление мощности излучения при распространении в поглощающей среде описывается законом Бугера—Ламберта [23]:

$$I_{mn}(\lambda) = I_{mn,0}(\lambda) \exp[-k_{nm}(\lambda)l]. \quad (9)$$

Здесь $I_{mn,0}(\lambda)$ — интенсивность падающей волны, l — длина оптического пути. Коэффициент поглощения $k_{nm}(\lambda)$ при оптическом переходе $n \rightarrow m$ определяется по выражению

$$k_{nm}(\lambda) = \frac{h}{\lambda_{mn}} (N_n B_{nm} - N_m B_{mn}) S(\lambda), \quad (10)$$

где N_n — заселенность нижнего уровня, B_{nm} и B_{mn} — коэффициенты Эйнштейна поглощения и вынужденного излучения соответственно. Как видно из выражения (10), коэффициент поглощения зависит от заселенности уровней. В состоянии локального термодинамического равновесия, когда устанавливается равновесие столкновительных процессов возбуждения и девозбуждения, энергетические уровни заселены по закону Больцмана:

$$N_i = N_0 g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k T_e}\right) \frac{1}{g_0(T_e)}, \quad (11)$$

где E_i и g_i — энергия и статистический вес i -го уровня, k — постоянная Больцмана, $g_0(T_e)$ — статистическая сумма. В выражении (11) предполагается, что заселенность энергетических уровней определяется электронной температурой T_e .

Поскольку в экспериментах по измерению излучения от конкретного пространственного объекта наблюдаемая интенсивность представляет собой сумму интенсивностей от разных точек вдоль линии наблюдения, то необходимо учитывать изменение величины произведения $k_{nm}(\lambda)l$ в выражении (9) как минимум в силу разной длины пути излучения от разных точек вдоль линии наблюдения. Если предположить, что в исследуемом объекте оптические параметры излучения, такие как интенсивность излучения и коэффициент поглощения, одинаковы в каждой точке вдоль линии наблюдения, то для интенсивности наблюдаемого суммарного излучения $J_{mn}(\lambda)$ на длине l с учетом поглощения получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} J_{mn}(\lambda) &= \int_0^l I_{mn,0}(\lambda) \exp\{-k_{nm}(\lambda)(l-z)\} dz = \\ &= I_{mn,0}(\lambda) \frac{1 - e\{-k_{nm}(\lambda)l\}}{k_{nm}(\lambda)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Сделанное предположение вполне реалистично для случая наблюдения излучения ударной волны в поперечном направлении к ее распространению.

Представленная модель может быть использована для обработки экспериментов по измерению интенсивности излучения ударно-нагретого газа с целью получения информации по тем параметрам

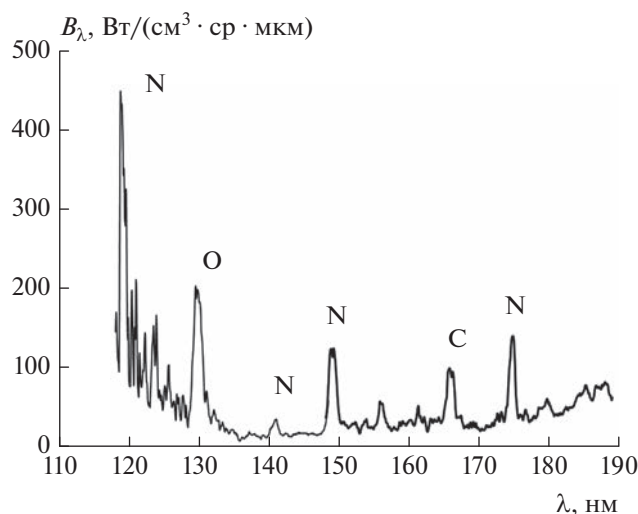


Рис. 1. Панорамный спектр излучения ударно-нагретого воздуха в VUV-диапазоне при начальном давлении $p_0 = 0.25$ Торр и скорости ударной волны $V_{SW} = 7.3$ км/с.

рам процесса, которые трудно измерить. В частности, это относится к электронной температуре T_e , которая определяет заселенность электронно-возбужденных уровней атомов и молекул и, соответственно, ответственна за эффективность протекания радиационного процесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ударной трубе STS была проведена серия экспериментов по определению радиационных характеристик ударно-нагретого воздуха в VUV-области при скоростях ударной волны $V_{SW} = 7.3$ – 10.7 км/с и начальных давлениях в камере низкого давления $p_0 = 0.125, 0.2$ и 0.25 Торр. На рис. 1 приведен панорамный спектр излучения при $V_{SW} = 7.3$ км/с в диапазоне длин волн $\lambda = 120$ – 190 нм, представляющий собой зависимость интенсивности излучения B_λ от длины волны λ . Из приведенного спектра видно, что излучение высокотемпературного воздуха в VUV-области характеризуется одной линией атома кислорода на длине волны $\lambda = 130$ нм и несколькими линиями атома азота, а именно, мультиплетами с $\lambda = 120, 141, 149$ и 174 нм. Следует отметить, что интенсивность излучения атомарной линии азота на длине волны $\lambda = 120$ нм значительно превышает интенсивность излучения из других областей рассматриваемого спектрального диапазона.

Атомарные линии с длиной волны $\lambda = 120$ и 130 нм являются резонансными линиями атомов

азота и кислорода, соответственно, т.е. оптические переходы на этих длинах волн осуществляются на основной энергетический уровень атома. Переходы на длинах волн $\lambda = 141, 149$ и 174 нм возбужденных атомов азота происходят на ближайшие к основному уровню метастабильные состояния. Излучение на этих переходах несет информацию о заселенности верхних возбужденных уровней атома, а поглощение — о заселенности нижних уровней. Именно эти линии были взяты для экспериментального исследования временных характеристик излучения ударно-нагретого воздуха в VUV-области, которые были использованы для определения электронной температуры в ударно-нагретом воздухе.

На рис. 2 приведены временные зависимости излучения спектральной линии атома азота на длине волны $\lambda = 149$ нм в воздухе при различных значениях скорости ударной волны V_{SW} и начальном давлении в камере низкого давления $p_0 = 0.125$ (а) и 0.2 Торр (б) соответственно. Видно, что на начальном этапе процесса происходит сильный всплеск интенсивности излучения J с последующим выходом на равновесный уровень. При небольших скоростях ударной волны пиковая интенсивность J_{max} значительно превышает равновесные значения. Увеличение скорости ударной волны ведет к уменьшению этой разницы, и при $V_{SW} \geq 10$ км/с значение J_{max} практически совпадает с равновесными значениями.

Зависимость максимальной интенсивности излучения J_{max} от скорости ударной волны показана на рис. 3. Наблюдается линейный рост J_{max} при увеличении V_{SW} от 7.6 до 10.4 км/с. Следует отметить, что в рассматриваемых условиях величина J_{max} практически не зависит от начального давления p_0 .

Используя измеренные значения мощности излучения J , можно определить электронную температуру T_e , которая ответственна за заселенность электронно-возбужденных атомов ударно-нагретого газа и является одним из основных параметров описанной выше расчетной модели. Для этого были проведены расчеты наблюдаемой мощности излучения для атомарных линий, исследованных в эксперименте, в зависимости от температуры газа T , электронной температуры T_e и концентрации излучающей компоненты газа N_0 . Значения спектроскопических констант для атомов брались из базы данных NIST [24]. Также на основе этой же базы данных для каждого атома рассчитывались зависимости статистической суммы g_0 от температуры в предположении засе-

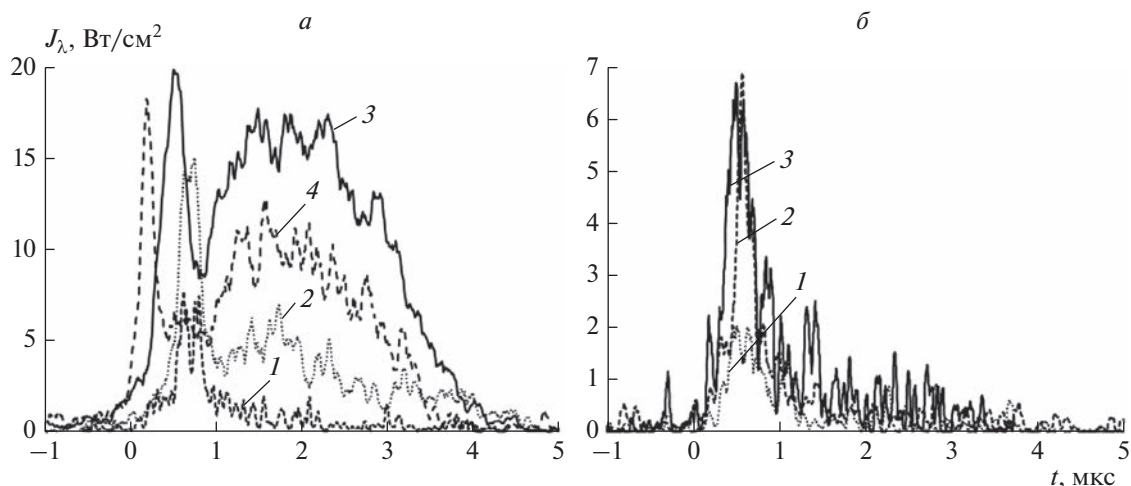


Рис. 2. Временная зависимость интенсивности излучения атомов азота на длине волны $\lambda = 149$ нм в ударно-нагретом воздухе при $p_0 = 0.125$ Торр (а) и следующих значениях скорости ударной волны V_{SW} : 1 – 8.79 км/с, 2 – 9.95 км/с, 3 – 10.36 км/с, 4 – 10.72 км/с; а также при $p_0 = 0.2$ Торр (б) и приведенных ниже значениях скорости ударной волны V_{SW} : 1 – 7.62 км/с, 2 – 8.42 км/с, 3 – 8.45 км/с.

ленности энергетических уровней атомов по закону Больцмана.

На рис. 4 приведены зависимости наблюдаемой интенсивности излучения атома азота на длинах волн $\lambda = 120$ и 149 нм, рассчитанные при различных значениях концентрации атомов азота N_0 в ударно-нагретом воздухе. Вычисления проведены без учета поглощения (сплошные линии) и с учетом поглощения (штриховые линии). Анализ приведенных данных показывает, что учет поглощения снижает значение мощности излучения, выходящего за пределы ударно-нагретого газа, на несколько порядков величины. Кроме того, при учете поглощения мощность излучения гораздо слабее зависит от концентрации излучающей компоненты. Следует отметить, что концентрация атомов азота за фронтом ударной волны, рассчитанная с помощью радиационно-столкновительной модели [25] при рассматриваемых давлениях и скоростях ударной волны, изменяется в пределах $N_0 = 10^{16} - 10^{17}$ см $^{-3}$.

На рис. 5 приведены зависимости погрешности в определении электронной температуры от величины логарифма измеренной интенсивности, вызванные неопределенностью в значениях концентрации излучающих частиц в пределах одного порядка. Расчетные кривые приведены для двух линий: с $\lambda = 120$ и 149 нм.

Данные, представленные на рис. 4 и 5, получены в предположении, что $T = T_e$. Расчет показывает, что влияние температуры газа T на зависимость наблюдаемой интенсивности излучения ли-

нии от электронной температуры T_e увеличивается с ростом роли эффекта поглощения излучения, однако в пределах изменения T от 5000 до 40000 К это влияние незначительно. Еще одним фактором, способным повлиять на наблюдаемую интенсивность излучения J , являются различные виды дисперсионного (лоренцовского) уширения спектральных линий, описываемых лоренцевской полушириной линии $\Delta\lambda_L$. Так, взаимодействие излучающих атомов с заряженными ча-

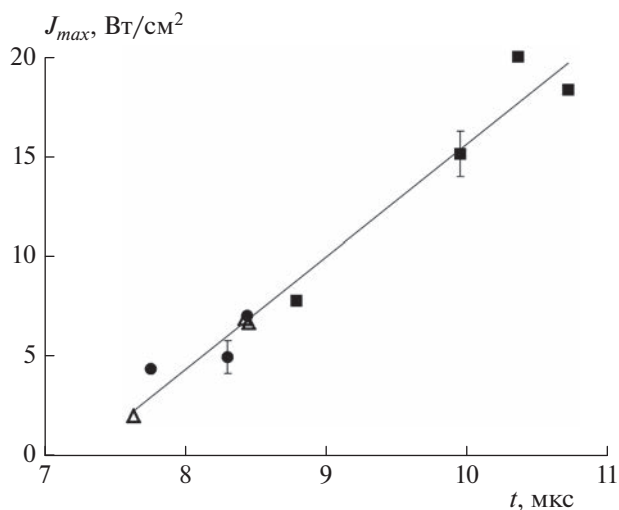


Рис. 3. Зависимость максимальной интенсивности излучения атомов азота на длине волны $\lambda = 149$ нм от скорости ударной волны V_{SW} при различных значениях начального давления p_0 : ■ – 0.125 Торр, △ – 0.2 Торр, ● – 0.25 Торр.

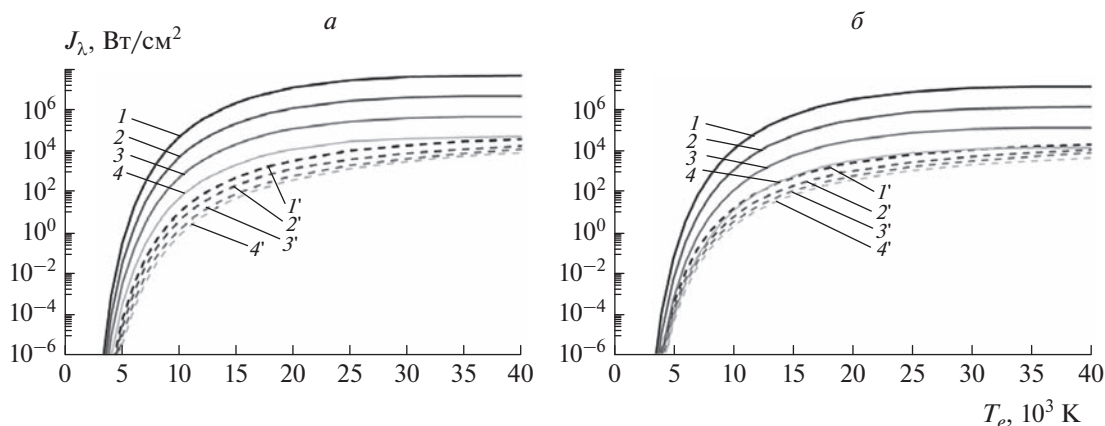


Рис. 4. Расчетные зависимости интенсивности излучения атомов азота на длинах волн $\lambda = 120$ (а) и 149 нм (б), которая должна наблюдаться в эксперименте при различных значениях концентрации атомов N_0 : 1, 1' – 10^{18} см $^{-3}$; 2, 2' – 10^{17} см $^{-3}$; 3, 3' – 10^{16} см $^{-3}$; 4, 4' – 10^{15} см $^{-3}$. Сплошные линии – расчет без учета поглощения, штриховые – расчет с учетом поглощения.

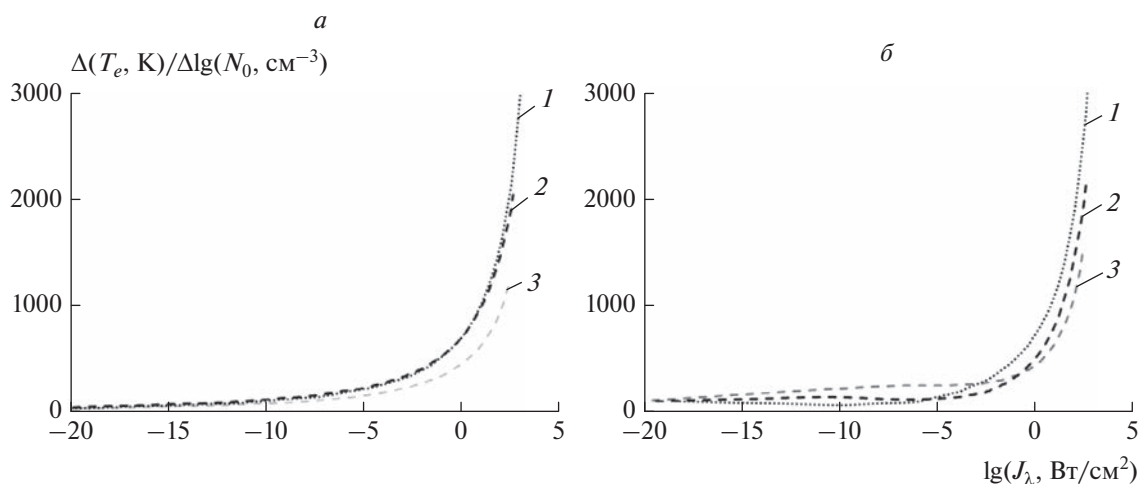


Рис. 5. Расчетные погрешности в определении температуры при неопределенности в значениях концентрации атома по линиям с $\lambda = 120$ (а) и 149 нм (б) при различных значениях концентрации атомов N_0 : 1 – 10^{17} см $^{-3}$, 2 – 10^{16} см $^{-3}$, 3 – 10^{15} см $^{-3}$.

стицами приводит к штарковскому уширению уровней, которое более существенно для уровней, близких к уровню ионизации. Для резонансных линий атомов более существенным является резонансное уширение, возникающее при столкновении однородных частиц, когда происходит перекачка энергии от возбужденного атома к невозбужденному. Оценка влияния этих видов уширения на J с помощью соотношений для $\Delta\lambda_L$, приведенных в работах [18, 21], показывает, что в рассматриваемых условиях их эффект незначителен и при проведении расчетов величины J мож-

но пользоваться чисто гауссовой формой контура спектральных линий.

Зависимости $J = J(T_e)$, вычисленные для излучения атомов N и O на различных длинах волн из VUV-диапазона с учетом поглощения (штриховые линии на рис. 4 для интенсивности излучения атома N на длинах волн $\lambda = 120$ и 149 нм), были использованы для определения температуры T_e . При этом также были использованы измеренные на ударной трубе спектрограммы $J = J(t)$ для тех же длин волн и различных значений начального давления и скорости ударной волны. На рис. 6 по-

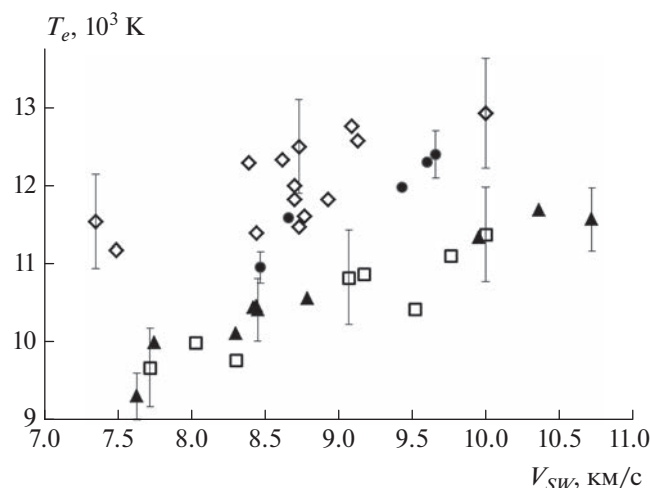


Рис. 6. Зависимость температуры электронов в максимуме интенсивности излучения от скорости ударной волны V_{SW} для различных длин волн линии атома азота: $\diamond$ — 120 нм, $\bullet$ — 141 нм, $\blacktriangle$ — 149 нм; $\square$ — 130 нм для линии атома кислорода.

казаны максимальные значения электронной температуры $T_{e, max}$, восстановленные по пиковым интенсивностям J_{max} неравновесной зоны излучения, которые для излучения атомов N на длине волны $\lambda = 149$ нм показаны на рис. 3. Вертикальные полоски указывают на диапазон изменения T_e при варьировании N_0 от 10^{16} до 10^{17} см $^{-3}$.

На рис. 6 более высокие значения температуры для линий с $\lambda = 120$ и 141 нм могут быть обусловлены более высоким для этих линий относительным вкладом в измеряемую интенсивность фонового излучения. Как видно из рис. 1, для линии с

$\lambda = 141$ нм это связано с ее невысокой интенсивностью, а для резонансной линии с $\lambda = 120$ нм — со значительной интенсивностью фона, происхождение которого связано с излучением молекулы N_2 на переходах системы Берджа—Хопфилда

($b^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ и $b^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) [26]. В то же время зависимости электронной температуры от скорости ударной волны, полученные по линиям с $\lambda = 130$ и 149 нм, для которых вклад фонового излучения сравнительно невелик, демонстрируют полное совпадение.

Временные зависимости интенсивности излучения атомов, $J = J(t)$ позволяют определить изменение электронной температуры T_e по мере протекания процесса (вдоль ударной волны). На рис. 7а показана эволюция интенсивности излучения резонансной линии атома N на длине волны $\lambda = 120$ нм при $V_{SW} = 10$ км/с. С помощью этой спектрограммы и зависимости $J = J(T_e)$ для данной длины волны и концентрации атомов $N_0 = 10^{16}$ см $^{-3}$ была восстановлена эволюция электронной температуры, которая показана на рис. 7б. Видно, что зависимость $T_e = T_e(t)$ в общих чертах повторяет исходную спектрограмму, а именно, рост электронной температуры до пикового значения $T_{e, max} = 13600$ К с последующим спадом и выходом на равновесное значение $T_{e, eq} = 12200$ К.

Интересно сравнить результаты настоящей работы по определению электронной температуры методом обработки радиационных характеристик ударно-нагретого воздуха с результатами измерения этой величины другими методами. На рис. 8 полученные данные по равновесной $T_{e, eq}$ и мак-

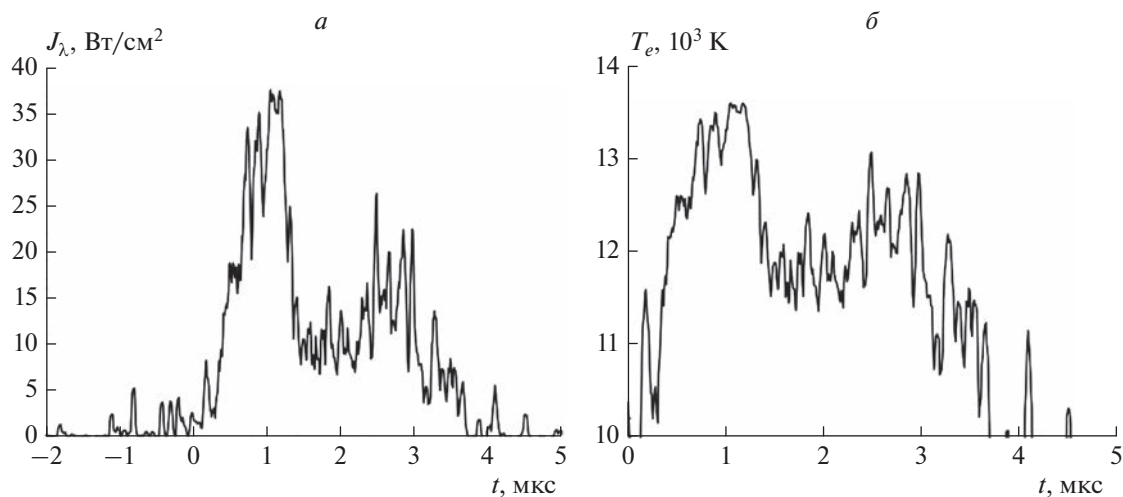


Рис. 7. Временная зависимость интенсивности излучения атомов азота на длине волны $\lambda = 120$ нм (а) и электронной температуры (б) в ударно-нагретом воздухе при $p_0 = 0.125$ Торр и скорости ударной волны $V_{SW} = 10.0$ км/с.

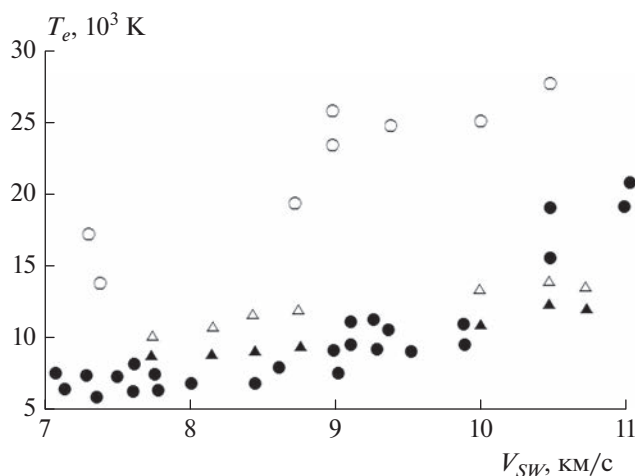


Рис. 8. Сравнение значений электронных температур, полученных в настоящей работе (треугольники), с данными из работы [27] (кружки): $\blacktriangle$ и $\bullet$ символы — температура $T_{e,eq}$, $\triangle$ и $\circ$ — температура $T_{e,max}$.

симальной $T_{e,max}$ электронной температуре сравниваются с соответствующими значениями, измеренными в работе [27] с помощью зондовой методики в тех же экспериментальных условиях. Видно, что равновесные значения $T_{e,eq}$ при скоростях ударной волны $V_{SW} \leq 10$ км/с совпадают друг с другом. С другой стороны, температура $T_{e,max}$, измеренная зондовым методом, значительно превышает значения $T_{e,max}$, измеренные в настоящей работе, в максимуме излучения, причем расхождение увеличивается с ростом скорости ударной волны. Этот факт свидетельствует о том, что интенсивность излучения атомных компонент за фронтом ударной волны в воздухе достигает максимального значения позже, чем достигается максимум электронной температуры, так как для образования заметного количества атомов в верхнем возбужденном электронном состоянии необходимо наличие в плазменной среде достаточного количества электронов, которое в ударной волне монотонно нарастает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена серия экспериментов по измерению радиационных характеристик ударно-нагретого воздуха в вакуумно-ультрафиолетовой области. Проанализированы временные зависимости интенсивности излучения атомов N и O на длинах волн $\lambda = 120, 130, 141, 149$ и 174 нм, которые получены при скоростях ударной волны $V_{SW} = 7.3\text{--}10.7$ км/с и начальных давлениях $p_0 = 0.125, 0.2$ и 0.25 Торр.

Построена простая аналитическая модель радиационного процесса, учитывающая поглощение излучения в ударной волне в воздухе. Показано, что учет поглощения значительно снижает зависимость измеряемой интенсивности излучения от концентрации излучающих частиц. Это позволило предложить метод определения электронной температуры ударно-нагретого газа по интенсивности излучения атомарных компонент. В основе метода лежит обработка с помощью модели временных спектрограмм излучения на различных длинах волн из вакуумно-ультрафиолетовой области спектра.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации “Экспериментальное и теоретическое исследование кинетических процессов в газах” (регистрационный номер АААА-А19-119012990112-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uyanna O., Najafi H. // Acta Astronaut. 2020. V. 176. P. 341.
2. Reynier P. // Prog. Aerospace Sci. 2016. V. 85. P. 1.
3. Gu S., Olivier H. // Prog. Aerospace Sci. 2020. V. 113. № 100607.
4. Kotov M.A., Kryukov I.A., Ruleva L.B., Solodovnikov S.I., Surzhikov S.T. // AIAA Paper. 2016. № 2016-0312.
5. Balakalyani G., Jagadeesh G. // Measurement. 2019. V. 136. P. 636.
6. Dufrene A., MacLean M., Parker R., Holden M. // AIAA Paper. 2011. № 2011-626.
7. Герасимов Г.Я., Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г., Левашов В.Ю. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 17.
8. Суржиков С.Т. // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54. № 2. С. 249.
9. Beyer J., Pfeiffer M., Fasoulas S. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 280. № 108083.
10. Kim J.G., Jo S.M. // Intern. J. Heat Mass Transfer. 2021. V. 169. № 120950.
11. Shang J.S., Surzhikov S.T. // Prog. Aerospace Sci. 2012. V. 53. P. 46.
12. Oyama K.I. // J. Astronomy Space Sci. 2015. V. 32. P. 167.
13. Jiang S.-B., Yeh T.-L., Liu J.-Y. et al. // Adv. Space Res. 2020. V. 66. P. 148.
14. Nomura S., Kawakami T., Fujita K. // J. Thermophys. Heat Trans. 2021. V. 35. P. 518.
15. Roettgen A., Petrishev V., Adamovich I.V., Lempert W.R. // AIAA Paper. 2015. № 2015-1829.
16. Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 35.
17. Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г., Акимов Ю.В., Левашов В.Ю., Герасимов Г.Я., Тереза А.М. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 26.
18. Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии. М.: Изд-во МГУ, 1986.

19. *Nordebo S.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2021. V. 270. № 107715.
20. Методы исследования плазмы / Под ред. Лохте-Хольтгревена В. М.: Мир, 1971.
21. *Суржиков С.Т.* Оптические свойства газов и плазмы. М.: Изд-во МГТУ, 2004.
22. *Грим Г.* Уширение спектральных линий в плазме. М.: Мир, 1978.
23. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Т. 4. Оптика. М.: Физматлит, 2021.
24. NIST Atomic Spectra Database. Ver. 5.9. Gaithersburg: NIST, 2021;
<https://doi.org/10.18434/T4W30F>
25. *Dikalyuk A.S., Kozlov P.V., Romanenko Y.V., Shatalov O.P., Surzhikov S.T.* // AIAA Paper. 2013. № 2013-2505.
26. *Горелов В.А., Киреев А.Ю.* // ПМТФ. 2016. Т. 57. № 1. С. 176.
27. *Gorelov V.A., Kildushova L.A., Kireev A.Yu.* // AIAA Paper. 1994. № 94-2051.

УДК 551.510.536

РАСПРОСТРАНЕНИЕ В АТМОСФЕРЕ ИМПУЛЬСОВ АКУСТИКО-ГРАВИТАЦИОННЫХ ВОЛН И ПРОХОЖДЕНИЕ ИХ ЧЕРЕЗ СЛОИ С ЗАДАННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2023 г. Н. В. Бахметьева^{1*}, Г. И. Григорьев^{1**}, Е. Е. Калинина¹

¹Научно-исследовательский радиофизический институт Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: nv_bakhm@nirfi.unn.ru

**E-mail: grigorev@nirfi.unn.ru

Поступила в редакцию 09.09.2022;

после доработки 17.09.2022;

принята в печать 20.09.2022

В применении к экспериментальным измерениям параметров нейтральной компоненты в ионосфере Земли проанализировано распространение квазигармонических импульсов акустико-гравитационных волн (АГВ) ограниченной длительности в изотермической атмосфере. Получен критерий слабых искажений импульсных сигналов при их распространении на значительные расстояния. Рассмотрены также отражение и преломление таких импульсов атмосферными слоями с параболической зависимостью равновесной температуры в них от высоты. Показано, что при выполнении определенных условий импульсы АГВ могут распространяться без искажений на большие расстояния.

Ключевые слова: неоднородная атмосфера, акустико-гравитационные волны, импульсы АГВ, групповая скорость, дисперсионное искажение, температура, коэффициенты отражения и прохождения, искусственные периодические неоднородности.

DOI: 10.31857/S0207401X23040039, **EDN:** MVCJAY

1. ВВЕДЕНИЕ

Значимость проблемы экспериментального и теоретического исследования распространения волновых возмущений в различных средах во многом определяется той ролью, которую они играют во взаимодействии между нижней и верхней атмосферой и, в целом, в околоземном пространстве. Существует огромное количество публикаций, посвященных изучению атмосферных волн. Среди уже ставших классическими можно указать работы [1–10]. Например, в работе [8] рассмотрены теория акустико-гравитационных волн (АГВ) и взаимодействие таких волн с ионосферой, приведено экспериментальное подтверждение их существования в верхних слоях атмосферы и обсуждается роль АГВ в динамике термосферы. Обсуждаются эффекты, вызываемые горизонтальными ветрами, резкими разрывами границ и диссипативными процессами; рассматривается генерация этих волн стационарными или движущимися источниками; обсуждается их роль в атмосферной динамике.

В работах [11–16] представлена обширная библиография по экспериментальным и теоретическим вопросам распространения атмосферных волн. В монографии [15] обсуждаются вопросы

комплексных (экспериментальных и теоретических) исследований атмосферных волн различной природы и разных масштабов. Использование данных большого набора различных инструментов, традиционных и оригинальных подходов к описанию состояния нейтральной атмосферы и ионосферы позволило авторам этих работ получить новые сведения о динамических процессах на высотах 20–1000 км.

В последнее десятилетие большое внимание уделяется экспериментальным исследованиям генерации атмосферных волн при возмущении ионосферы мощным радиоизлучением нагревных стенов. В работах [17, 18] приведены результаты исследований возможностей генерации (усиления) АГВ, распространяющихся на ионосферных высотах, мощным периодическим высокочастотным излучением нагревного стенов СУРА. Исследовались вариации доплеровского смещения частоты отраженных от ионосферы сигналов высокочастотного радара вертикального зондирования ионосферы, расположенного вблизи г. Харькова на расстоянии 960 км от нагревного стенов. Проводился спектральный анализ временных вариаций доплеровского сдвига частоты. В эксперименте было установлено, что

спектральные характеристики квазипериодических вариаций в доплеровском сдвиге частоты в диапазоне периодов 10–60 мин в дни работы стенда и в контрольный день существенно различались. Авторы работы [17] считают это доказательством генерации (усиления) АГВ мощным периодическим высокочастотным излучением нагревного стенда СУРА. Колебания в спектре с периодами 8–12 мин и 13–17 мин и амплитудами 60–100 мГц обнаруживались почти во всех сеансах и запаздывали по отношению к моменту включения стенда СУРА на 100 мин – первые периоды и на 40–50 мин – вторые [18]. Это объяснялось возбуждением искусственных АГВ (или усилением естественных волн) при воздействии на ионосферу. В работе [19] сообщается о генерации АГВ в F-области ионосферы по данным спутников CHAMP и GRACE при работе аврорального нагревного стенда HAARP.

В теоретических исследованиях распространения акустических и других типов волн в разных средах развиты методы анализа, позволяющие рассмотреть многие аспекты генерации и распространения волн. Например, в монографии [10] проанализирована проблема распространения звука в воде, решены многие задачи вычисления акустических полей в горизонтально стратифицированной среде, даны различные представления полей гармонического источника, их взаимосвязь и обосновано применение метода параболического уравнения к решению поставленных задач. Метод параболического уравнения использовался также авторами работы [20] для расчета инфразвуковых сигналов, генерированных наземным взрывом. Полученные формы сигналов хорошо согласуются с сейсмическими записями на трассах протяженностью до 800 км от источника взрыва. В монографии [21] найден класс решений волнового уравнения, описывающих “безотражательные” волны в сильно неоднородной сжимаемой атмосфере применительно к геофизическим и астрофизическим объектам. Анализ проблемы возбуждения импульсными источниками упругих волновых полей, их пространственно-временных структур применительно к модели земной среды – полупространству с заданными характеристиками – с описанием натурных экспериментальных данных содержится в монографии [22].

Для понимания особенностей распространения АГВ в океане, атмосфере и ионосфере необходимо численное моделирование в конкретных условиях окружающей среды. Численные исследования атмосферных возмущений от импульсных источников различной природы представлены в работе [23]. Среди возможных источников в этой работе были рассмотрены взрывы, землетрясения, волны цунами, температурные импульсные возмущения. Отмечено “достаточно хорошее

совпадение характеристик ионосферных возмущений, наблюдаемых после крупных землетрясений, химических и ядерных взрывов и после прохождения волн цунами, с результатами численных расчетов откликов верхней атмосферы от соответствующих модельных источников”.

Данная статья является логическим продолжением работы [11], в которой решена задача о распространении монохроматических плоских АГВ через слои атмосферы с параболической и линейной зависимостью равновесной температуры от высоты, найдены коэффициенты отражения и прохождения волн через такие слои и выполнен численный анализ вертикальной структуры мод АГВ внутри слоев атмосферы с меняющейся температурой. Показано, в частности, что при наличии таких структур в принципе может быть реализован волноводный режим распространения АГВ в горизонтальном направлении. На рис. 1 показаны высотные профили температуры нейтральной компоненты, а на рис. 2 – зависимости от времени температуры и плотности, полученные методом резонансного рассеяния радиоволн на искусственных периодических неоднородностях (ИПН) ионосферной плазмы. На этих рисунках видны ярко выраженные высотно-временные вариации температуры с периодами, характерными для АГВ.

Метод, основанный на создании ИПН, подробно описан [24, 25]. Он является одним из эффективных экспериментальных методов исследования атмосферных волн по их влиянию на параметры нейтральной компоненты на высотах мезосферы и нижней термосферы. Методом, основанным на создании ИПН, получен большой объем сведений о высотных профилях и временных вариациях температуры и плотности нейтральной компоненты в интервале высот 90–120 км. В результате на основе этих данных достоверно обнаружены волновые движения на высотах 60–130 км с периодами от 10–15 мин до нескольких часов, характерными для атмосферных волн. Подчеркнем, что, несмотря на применение для создания неоднородностей метода воздействия на ионосферу мощным высокочастотным радиоизлучением, данные о параметрах нейтральной компоненты относятся к невозмущенному (фоновому) состоянию среды, что обусловлено методикой их определения [24].

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В работе рассмотрена задача по распространению импульса АГВ в слое с параболическим профилем температуры, в том числе проанализировано искажение импульсных сигналов АГВ при их распространении на большие расстояния.

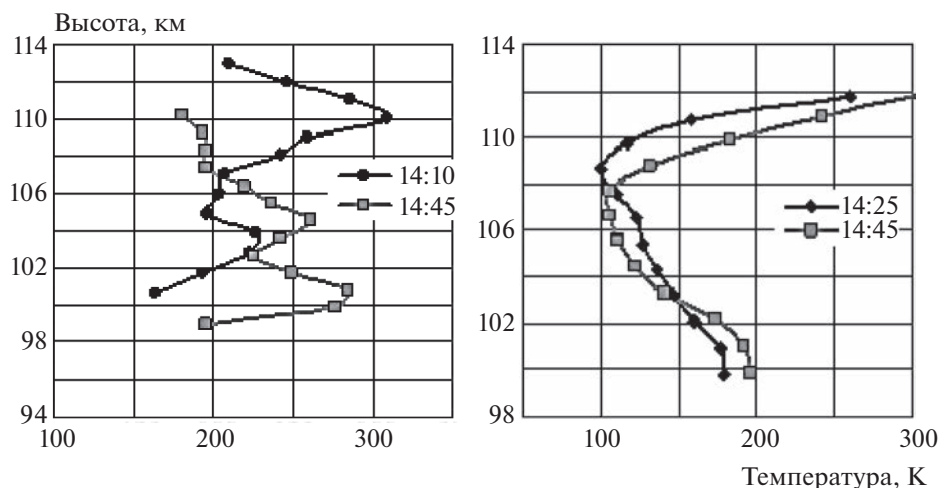


Рис. 1. Высотные профили температуры нейтральной компоненты на высотах нижней термосферы за несколько последовательных сеансов измерений методом создания ИПН 24.09.2007 (левая панель) и 04.04.2006 (правая панель) [11].

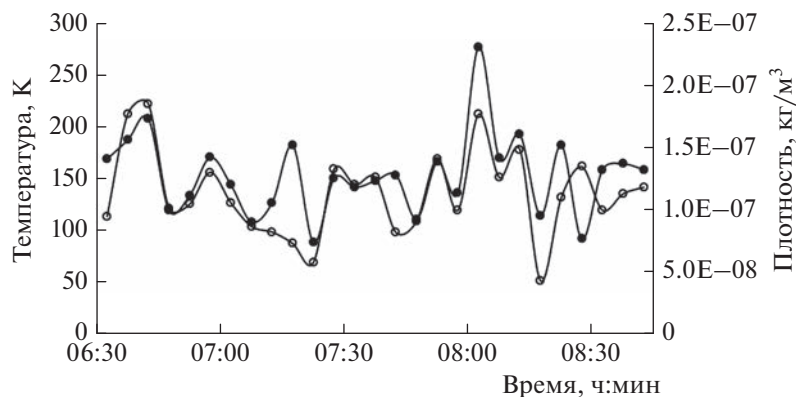


Рис. 2. Временные вариации температуры (●) и плотности (○) нейтральной атмосферы на высоте 105 км после восхода Солнца 13 июня 2015 г., полученные методом создания ИПН.

Воспользуемся известной системой линейных гидродинамических уравнений, описывающих малые отклонения параметров атмосферы от их равновесных значений (помечены индексом “0”):

$$\begin{aligned} \rho_0 \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla p - \rho \mathbf{g} &= 0, \quad d\rho/dt + \rho_0 \operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \\ \frac{dp}{dt} - c^2 \frac{d\rho}{dt} &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

для давления $p \ll p_0$, плотности $\rho \ll \rho_0$ и скорости $\mathbf{v}$, малой по сравнению со скоростью звука c . Исходную систему уравнений (1) можно преобразовать к одному уравнению для дивергенции скорости $\chi = \operatorname{div} \mathbf{v}$ при произвольной зависимости скорости звука от высоты, $c(z)$. В декартовой системе координат (x, y, z) , в которой ускорение поля тяжести $\mathbf{g}$ направлено вниз, это уравнение имеет вид, подобный приведенному в [1]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^4 \chi}{\partial t^4} - c^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Delta \chi - \left(\frac{dc^2}{dz} - \gamma g \right) \frac{\partial^3 \chi}{\partial t^2 \partial z} - \\ - g \left[\frac{dc^2}{dz} + (\gamma - 1) g \right] \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2} \right) = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где γ — отношение теплоемкостей при постоянном давлении и объеме. При заданной температуре $T_0(z)$ равновесные давление и плотность зависят от высоты z [26]:

$$p_0(z) = p_0(z=0) \exp \left(-\frac{mg}{k_B} \int_0^z \frac{dz}{T_0(z)} \right), \quad (3)$$

$$\rho_0(z) = \frac{\rho_0(z=0) T_0(z=0)}{T_0(z)} \exp \left(-\frac{mg}{k_B} \int_0^z \frac{dz}{T_0(z)} \right), \quad (4)$$

где k_B – постоянная Больцмана, m – масса атомов или молекул. В случае изотермической атмосферы, когда $T_0(z) = \text{const}$, из (3), (4) следует простая формула:

$$\frac{p_0(z)}{p_0(z=0)} = \frac{\rho_0(z)}{\rho_0(z=0)} = \exp\left(-\frac{z}{H}\right). \quad (5)$$

Здесь квадрат скорости звука $c^2 = \gamma g H$ не зависит от высоты, где H – высота однородной атмосферы. Простой подстановкой можно проверить, что уравнению (2) в этом случае удовлетворяют гармонические плоские волны с амплитудой, изменяющейся с высотой z :

$$\chi(\mathbf{r}, t) \sim \exp(-i\omega t + ikx + i\sigma z + z/2H). \quad (6)$$

Частота ω и компоненты волнового вектора по горизонтали, k , и вертикали, σ , связаны дисперсионным уравнением [6]:

$$\omega^4 - \omega^2 c^2 (k^2 + \sigma^2 + k_0^2) + \omega_g^2 c^2 k^2 = 0. \quad (7)$$

Уравнение (7) определяет два типа волн: быстрые при $\omega > \omega_A = ck_0 = c/2H$ и медленные на частотах ω , меньших частоты Бранта–Вяйсяля $\omega_g = (\gamma - 1)^{1/2} g/c$. Уравнение (7) записано без учета потерь из-за вязкости и теплопроводности. Учет теплообмена и политропичности возмущений оставляет справедливым уравнение (7) с заменой γ на показатель политропы n , который, как показывают расчеты, сделанные на основе измерений нейтральных температуры и плотности, может достигать значений $n = 2$ [27].

Влияние вязкости и теплопроводности на характер распространения АГВ оценивалось, например, в работах [28–30]. Из уравнения (7) легко найти групповые, v_{grz} , и фазовые, v_{ph} , скорости АГВ:

$$v_{ph} = \omega/k, \quad v_{grx} = \frac{\partial \omega}{\partial k}, \quad v_{grz} = \frac{\partial \omega}{\partial \sigma}.$$

Для v_{grz} из (7) получили

$$v_{grz} = \frac{c^2 \omega \sigma}{\omega^2 - \omega_g^2 k^2 c^2 / \omega^2}, \quad v_{grz} \sigma = \frac{c^2 \omega \sigma^2}{\omega^2 - \omega_g^2 k^2 c^2 / \omega^2}. \quad (8)$$

Как следует из этих формул, групповая скорость по вертикали и вертикальная фазовая скорость имеют противоположные знаки на частотах, меньших частоты Бранта–Вяйсяля в силу того, что произведение $v_{grz} \sigma < 0$. Этот факт необходимо учитывать при анализе распространения сигналов АГВ.

3. МОДЕЛЬ СРЕДЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ СИГНАЛА

В работе [11] решалась модельная задача о падении плоских монохроматических АГВ на слой атмосферы, в котором температура изменяется с

высотой по параболическому или линейному законам. Для слоя с параболическим профилем температуры:

$$T_0(z) = T_S \left[1 + (z - z_0)^2 / h^2 \right], \quad (9)$$

равновесные давление $p_0(z)$ и плотность $\rho_0(z)$ меняются при изменении высоты в соответствии с формулами

$$p_0(z) = p_0(z_0) \exp\left(-\frac{h}{H_S} \arctg \frac{z - z_0}{h}\right), \quad (10)$$

$$\rho_0(z) = \rho_0(z_0) \times \exp\left(-\frac{h}{H_S} \arctg \frac{z - z_0}{h}\right) \left[1 + \frac{(z - z_0)^2}{h^2} \right]^{-1}. \quad (11)$$

Здесь h характеризует размер слоя по высоте, $H_S = k_B T_S / mg$ (индекс “S” соответствует значениям величин при $z = z_0$). Из соотношений (10), (11) следует, что квадрат скорости звука в данном слое также меняется при изменении высоты по параболическому закону:

$$c^2 = c_S^2 \left[1 + (z - z_0)^2 / h^2 \right], \quad (12)$$

где $c_S^2 = \gamma g H_S$. Сверху, при $z > z_2$, и снизу, при $z < z_1$, этот слой ограничивает изотермическая среда с постоянной температурой $T = T_0 = T_0(z_1)$ – см. рис. 2 в [11].

4. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ИМПУЛЬСОВ АГВ В АТМОСФЕРЕ

Проанализируем распространение импульса АГВ в слое с параболическим профилем, а также оценим дисперсионное искажение прошедшего и отраженного сигналов. Предположим, что на нижнюю границу слоя при $z = z_1$ под углом θ к вертикали падает квазимонохроматический импульс АГВ в виде набора плоских волн:

$$\chi(t) = A(t) \times \exp\{-i\omega_0 t + ik(\omega_0)x \pm i\sigma(\omega_0)z + z/2H\}. \quad (13)$$

Предполагается, что амплитуда $A(t)$ медленно изменяется со временем, т.е. импульс является узкополосным квазимонохроматическим. Выбор знака в формуле (13) для медленных волн в соответствии с указанным выше определяется направлением групповой скорости (к границе или от нее). Спектр сигнала найдем по формуле [31]

$$f(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} A(t) \exp(-i\omega_0 t + i\omega t) dt. \quad (14)$$

Если длительность импульса τ велика по сравнению с периодом волн, заполняющих этот импульс, то существенный диапазон частотного спектра мал

по сравнению с частотой ω_0 и $\tau \gg 2\pi/\omega_0$. Приведем для примера частотные спектры двух сигналов: $A_1(t) = \exp(-t^2/\tau^2)$ и $A_2(t) = 1$ при $-\tau/2 \leq t \leq \tau/2$ и $A_2(t) = 0$ при $\tau/2 < t < -\tau/2$. Для первого из них получаем гауссов спектр, а для второго – синусоидальный:

$$f_1(\omega) = \frac{\tau}{2\sqrt{\pi}} \exp\left\{-(\omega - \omega_0)^2 \tau^2/4\right\}, \quad (15)$$

$$f_2(\omega) = \frac{\tau \sin u}{2\pi u}, \quad u = (\omega - \omega_0) \tau/2. \quad (16)$$

Таким образом, исходный импульс АГВ представлен набором плоских волн с амплитудой $f(\omega)$ каждой составляющей в спектре. Легко проверить, что при $\tau \rightarrow \infty$ оба спектра, (15) и (16), превращаются в дельта-функцию Дирака $\delta(\omega - \omega_0)$ и обратная свертка по частотам дает выражение

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t) \delta(\omega - \omega_0) d\omega = \exp(-i\omega_0 t).$$

5. ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ РАСПРОСТРАНЕНИЯ АГВ В ВИДЕ ИМПУЛЬСОВ

В работе [11] нами были найдены коэффициенты отражения и прохождения плоских монохроматических АГВ для атмосферных слоев с линейным и параболическим высотными профилями равновесной температуры, а также выполнен численный расчет вертикальной структуры мод АГВ внутри таких слоев. В данной же работе мы рассмотрим прохождение и отражение сигналов АГВ конечной длительности от слоя атмосферы, в котором температура изменяется по параболическому закону. Алгоритм решения сформулированной задачи состоит из следующих этапов. Исходный импульс представляется совокупностью плоских волн, каждая из которых имеет соответствующую амплитуду в спектре – $f(\omega)$. Для каждой составляющей спектра численно решается уравнение (2) с граничными условиями, сформулированными в [11], для которых требуется непрерывность дивергенции скорости и ее производной $\chi_1 = \chi_2$, $d\chi_1/dz = d\chi_2/dz$, и определяются коэффициенты отражения и прохождения волны через слой – $R(\omega)$ и $D(\omega)$. Таким образом, отраженный, χ_{ref} , и прошедший, χ_{pas} , импульсы АГВ представляются следующими выражениями [4]:

$$\chi_{ref} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) R(\omega) \times \exp\{-i\omega t + ik(\omega)x \pm i\sigma(z - z_1)\} d\omega + \text{к.с.}, \quad (17)$$

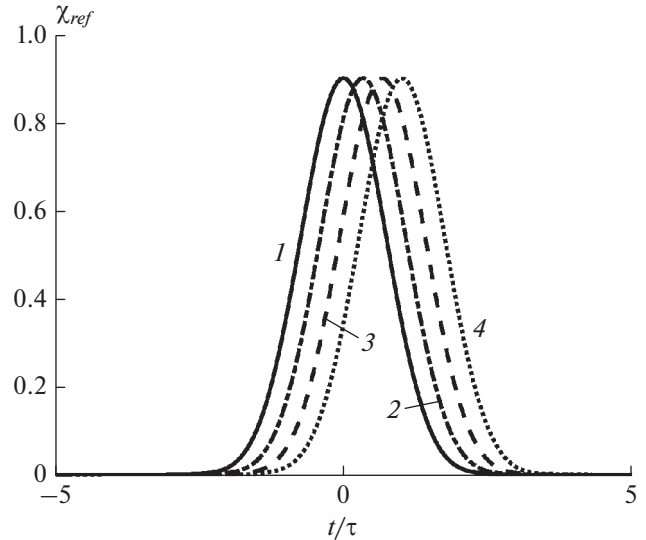


Рис. 3. Огибающие отраженных импульсов АГВ на разных расстояниях от поверхности земли при угле падения $\theta = \pi/4$ и несущей частоте $\omega_0 = 1.7\omega_g$: $z = 95$ (1), 66.5 (2), 38 (3) и 9.5 км (4).

$$\chi_{pas} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) D(\omega) \times \quad (18)$$

$$\times \exp\{-i\omega t + ik(\omega)x \pm i\sigma(z - z_2)\} d\omega + \text{к.с.},$$

где к.с. означает комплексно-сопряженную величину.

Анализ коэффициентов отражения, $R(\omega)$, и прохождения, $D(\omega)$, волны также выполнен нами в работе [11]. Отметим, что с ростом угла падения волны на слой коэффициент отражения растет, а коэффициент прохождения падает, в то время как с ростом частоты ω падает доля отраженной от слоя волны и растет доля волны, проходящей через слой.

На рис. 3 и 4 приведены рассчитанные формы импульсов АГВ, отраженных и прошедших через указанный выше слой атмосферы при следующих значениях параметров: угол падения волны на слой $\theta = \pi/4$, частота $\omega_0 = 1.7\omega_g$, длительность $\tau = 673$ с, частота Вайсяля–Бранта $\omega_g = 0.0274 \text{ с}^{-1}$ (соответствующий период равен $2\pi/\omega_g = 3.82$ мин). При этом групповые скорости импульса по вертикали и горизонтали равны 0.5 с, а отношения волновых чисел $k/k_0 = \sigma/k_0 = 0.824$ (при длине волны $\lambda = 15.25H$).

На рис. 5 и 6 показаны рассчитанные формы импульсов для частоты заполнения $\omega_0 = 0.55\omega_g$ и угла падения $\theta = \pi/4$. Для них задана длительность $\tau = 2300$ с (34.6 мин). Из этих рисунков видно, что отраженные импульсы практически не

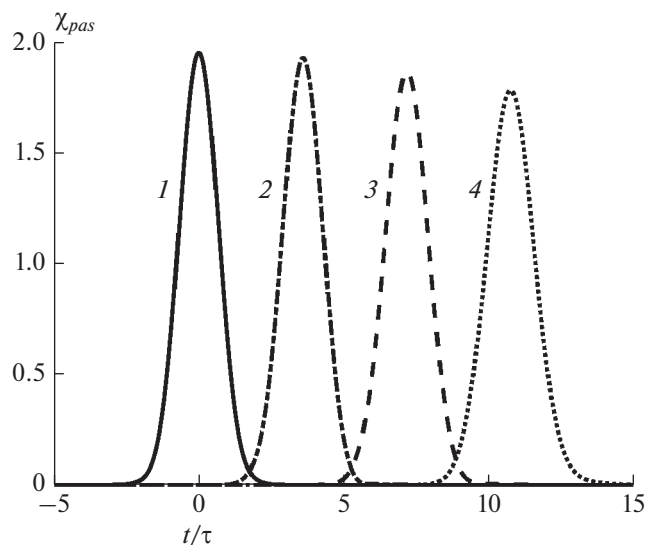


Рис. 4. Огибающие прошедших через слой импульсов АГВ на разных расстояниях от поверхности земли при угле падения $\theta = \pi/4$ и несущей частоте $\omega_0 = 1.7\omega_g$; $z = 105$ (1), 300 (2), 600 (3) и 900 км (4).

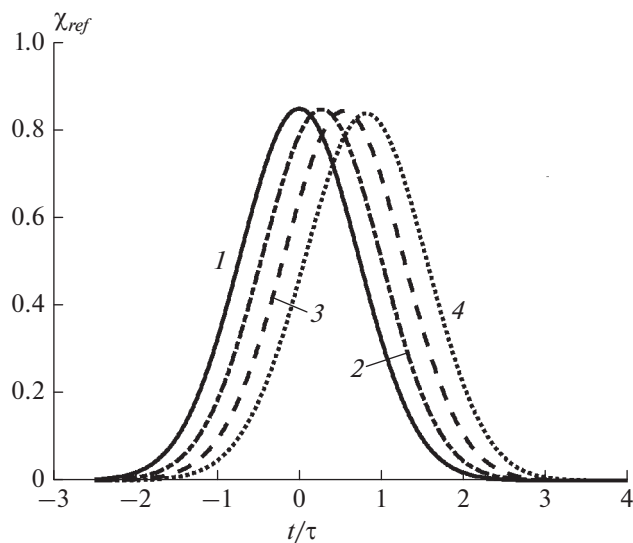


Рис. 5. Огибающие отраженных импульсов АГВ на разных расстояниях от поверхности земли на частоте заполнения $\omega_0 = 0.55\omega_g$ при угле падения $\theta = \pi/4$; $z = 95$ (1), 66.5 (2), 38 (3) и 9.5 км (4).

меняют своей формы вследствие ограниченных расстояний распространения и больших длин волн, в то время как деформация прошедших импульсов растет с удалением от слоя и ростом пройденного расстояния, а их амплитуда уменьшается. Полученный результат может быть важен при идентификации искусственных АГВ, возбуждаемых в ионосфере при воздействии на нее излучения нагревного стенда или других источников с известными характеристиками.

6. ДИСПЕРСИОННОЕ ИСКАЖЕНИЕ ИМПУЛЬСОВ АГВ

Определим условия, при выполнении которых дисперсионное искажение сигналов АГВ является слабым. Такая оценка также является важной для решения задачи отличия естественных волновых возмущений от генерируемых искусственно. Если известны параметры искусственно возбуждаемых сигналов АГВ, то их регистрация в удаленных приемных пунктах возможна с сохранением ими первоначальных параметров в том случае, если выполнены условия слабого искажения сигнала. На расстоянии $r = (x^2 + z^2)^{1/2}$ от места возбуждения волн (например, от пункта воздействия на ионосферу излучения мощных нагревных стендов или других источников) квазимонохроматический сигнал можно представить в виде [9]

$$u(t, x, z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\zeta) \exp(-i\omega_0 \zeta + i\omega \zeta) d\zeta \times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{-i\omega t + ixk(\omega_0) + iz\sigma(\omega_0)\} d\omega \quad (19)$$

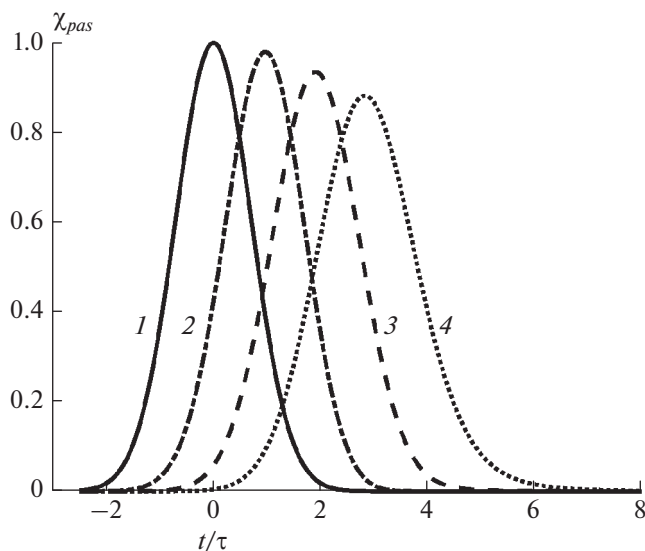


Рис. 6. Огибающие прошедших через слой импульсов АГВ на разных расстояниях от поверхности земли (указаны на врезке) при угле падения импульса на слой $\theta = \pi/4$ и несущей частоте $\omega_0 = 0.55\omega_g$; $z = 105$ (1), 205 (2), 305 (3) и 405 км (4).

Если амплитуда $A(\zeta)$ является медленной функцией времени и длительность импульса велика по сравнению с периодом заполнения и, значит, ширина его спектра мала, то компоненты волнового вектора по горизонтали, k , и вертикали, σ , можно представить в виде рядов, ограничиваясь вторыми членами разложения:

$$k(\omega) = k(\omega_0) + \left(\frac{\partial k}{\partial \omega}\right)_{\omega_0} (\omega - \omega_0) + \delta_1 (\omega - \omega_0)^2, \quad (20)$$

$$\sigma(\omega) = \sigma(\omega_0) + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \omega}\right)_{\omega_0} (\omega - \omega_0) + \delta_2 (\omega - \omega_0)^2, \quad (21)$$

где

$$\delta_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} \right)_{\omega_0}, \quad \delta_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega^2} \right)_{\omega_0}.$$

В общем случае выражения для δ_1 и δ_2 представляются громоздкими формулами и здесь не приводятся. Приведем их только для упрощенных выражений ветвей дисперсионного уравнения. Для быстрых волн хорошей является аппроксимация $\omega_+ = c(k^2 + \sigma^2 + k_0^2)^{1/2}$ и $\omega_- = \omega_g k(k^2 + \sigma^2 + k_0^2)^{-1/2}$ — для медленных. Для этих приближенных дисперсионных уравнений получим выражения

$$\delta_1^- = \frac{\omega_g^2 k^3}{2\omega^4 (k^2 + k_0^2)} \left(\frac{5k^2}{k^2 + k_0^2} - 1 \right), \quad (22)$$

$$\delta_2^- = -\frac{\omega_g^2 k^4}{2\sigma \omega^4} \left[\frac{\omega_g^2 k_0^2}{\omega^2 \sigma^2 (\sigma^2 + k_0^2)} + 3 \left(\frac{1}{\sigma^2 + k_0^2} - \frac{1}{k^2} \right) \right], \quad (23)$$

$$\delta_1^+ = \frac{k^2 - (\sigma^2 + k_0^2)}{2c^2 k^3}, \quad \delta_2^+ = \frac{\sigma^2 - (k^2 + k_0^2)}{2c^2 \sigma^3}. \quad (24)$$

Подставляя выражения (20) и (21) в интегральное представление для импульса (19), получим

$$\begin{aligned} u(t, x, z) = & \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\zeta) \exp(-i\omega_0 \zeta + i\omega \zeta) d\zeta \times \\ & \times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -i\omega t + ix \left[k(\omega_0) + \left(\frac{dk}{d\omega} \right)_{\omega_0} \times \right. \right. \\ & \times (\omega - \omega_0) + \delta_1 (\omega - \omega_0)^2 \left. \right] + \\ & \left. + iz \left[\sigma(\omega_0) + \left(\frac{d\sigma}{d\omega} \right)_{\omega_0} (\omega - \omega_0) + \delta_2 (\omega - \omega_0)^2 \right] \right\} d\omega \end{aligned} \quad (25)$$

Если в формуле (25) не учитывать вклад слагаемых с параметрами дисперсии δ_1 и δ_2 , то на расстоянии r получим неискаженную форму импульса [4, 9]:

$$\begin{aligned} u(t, x, z) = & A \left(t - x \left(\frac{\partial \omega}{\partial k} \right)_{\omega_0}^{-1} - z \left(\frac{\partial \omega}{\partial \sigma} \right)_{\omega_0}^{-1} \right) \times \\ & \times \exp \{ -i\omega_0 t + ik(\omega_0)x + i\sigma(\omega_0)z \}. \end{aligned} \quad (26)$$

Большой интерес представляет форма импульса с учетом в его интегральном представлении квадратичных по частоте слагаемых. Если за исходную форму импульса $A_1(t)$ принять гауссову форму, то интегрирование в (25) для него при использовании параметров дисперсии для АГВ в (20)–(24) выполняется до конца. Из-за громоздкости получающихся выражений для произвольного момента времени итоговый вид сигнала мы здесь не приводим, но отметим, что полученный результат позволяет найти ограничения на дальность распространения импульсов АГВ, при которых искажения импульсов АГВ являются незначительными. Запишем эти условия в виде

$$x \ll x_0 = \tau^2 / 4\delta_1, \quad z \ll z_0 = \tau^2 / 4\delta_2. \quad (27)$$

При выполнении этих условий огибающая исходного импульса имеет вид

$$u(t, x, z) = \exp \left\{ -\left(t - x/V_{grx} - z/V_{grz} \right)^2 / \tau^2 \right\}. \quad (28)$$

Приведем численные оценки дальности распространения импульсов АГВ при следующих значениях параметров: угол θ между вертикалью и вектором k равен $\pi/4$, частота $\omega_0 = 1.7\omega_g$. При этом оказывается, что $k = \sigma = 0.824k_0$ и $\delta_1^+ = \delta_2^+ = 0.127 \text{ с}^2/\text{м}$. При длительности импульса $\tau = 10\pi/\omega_0$ (около 670 с) получаем $x_0 = z_0 \approx 1700 \text{ км}$. В этом случае дисперсионное искажение сигналов с указанными параметрами является незначительным вплоть до расстояний порядка 600 км. В случае низких частот (для примера $\omega_0 = 0.55\omega_g$) с периодом порядка 7 мин и при угле падения $\theta = \pi/4$ имеем $\delta_1^- = 0.2 \text{ с}^2/\text{м}$ и $\delta_2^- = 0.66 \text{ с}^2/\text{м}$. Это означает, что при $\tau = 5T_0$ (что составляет примерно 2100 с) импульс внутренних гравитационных волн (ВГВ) должен сохранять свою первоначальную форму вплоть до расстояний порядка 1000 км. Такие сравнительно большие значения расстояний неискаженного распространения импульсов ВГВ обусловлены большими длительностями τ и квадратичной зависимостью оцениваемых расстояний от длительности сигнала ВГВ. Напомним, что приведенные оценки являются справедливыми для узкополосных квазигармонических импульсов при $\tau \gg 2\pi/\omega_0$. Отсюда следует важный вывод о том, что при выполнении определенных условий импульсы АГВ, создаваемые, например, искусственным источником, могут быть зарегистрированы неискаженными на очень больших расстояниях от него.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе сформулирована и решена задача о распространении импульсов акустико-гравитационных волн через слои атмосферы с параболической зависимостью равновесной температуры от высоты. Получен критерий слабых дисперсионных искажений импульсов АГВ при их распространении на значительные расстояния. Приведенные выше аналитические оценки являются приближенными в связи с использованием упрощенных выражений для дисперсионного уравнения и разложения компонент волнового вектора в ряд по частоте. Численно рассчитаны формы импульсов АГВ без введения указанных упрощений с учетом коэффициентов отражения и прохождения волн через параболический слой температуры. Показано удовлетворительное соответствие результатов, полученных обоими методами. Отметим, что в рассмотренных случаях метод геометрической оптики не пригоден вследствие низких частот и больших по сравнению с масштабами слоя длин волн. Другой задачей, представляющей практический интерес, является анализ распространения широкополосных импульсов АГВ в атмосфере Земли с учетом влияния ветра на их дисперсионное искажение.

Экспериментальные данные по температуре атмосферы были получены на нагревном стенде СУРА, который в 2020–2022 гг. поддерживался в рабочем состоянии в рамках выполнения проекта Минобрнауки № 0729-2020-0057 по базовой части госзадания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом по гранту № 20-17-00050.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ламб Г. Гидродинамика. М.: ОГИЗ, 1947.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1956.
3. Fritts D.C., Alexander M.J. // Rev. Geophys. 2003. V. 41. № 1. P. 1003.
4. Бреховских Л.М. Волны в слоистых средах. М.: Наука, 1973.
5. Hines C.O. // Can. J. Phys. 1960. V. 38. № 11. C. 1441.
6. Госсард Э., Хук У. Волны в атмосфере. М.: Мир, 1978.
7. Morse P.M., Ingard K.U. Theoretical acoustics. New York, London: McGraw Hill Book Company, 1968.
8. Yeh K.C., Liu C.H. // Rev. Geophys. 1974. V. 12. № 2. P. 193; <https://doi.org/10.1029/RG012i002p00193>
9. Виноградова М.Б., Руденко О.В., Сухоруков А.П. Теория волн. М.: Физматгиз, 1979.
10. Келлер Дж.Б., Пападакис Дж.С. Распространение волн и подводная акустика. М.: Мир, 1980.
11. Бахметьева Н.В., Григорьев Г.И., Калинина Е.Е. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 44.
12. Kshevetski S.P., Kurdyayeva Y.A., Gavrilov N.M. // Atmosphere. 2021. V. 12. № 7. P. 818; <https://doi.org/10.3390/atmos12070818>
13. Голубков Г.В., Адамсон С.О., Борчевкина О.П. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 531.
14. Карпов И.В., Борчевкина О.П., Васильев П.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 63.
15. Волновые процессы в атмосфере Земли и их влияние на ионосферу / Под ред. акад. Г.А. Жеребцова. М.: ГЕОС, 2020.
16. Бахметьева Н.В., Жемяков И.Н. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 65.
17. Черногор Л.Ф., Фролов В.Л., Комраков Г.П., Пушин В.Ф. // Изв. вузов. Радиофизика. 2011. Т. 54. № 2. С. 81.
18. Черногор Л.Ф., Фролов В.Л. // Изв. вузов. Радиофизика. 2013. Т. 56. № 4. С. 219.
19. Mishin E., Sutton E., Milikh G. et al. // Geophys. Res. Lett. 2012. V. 39. L11101; <https://doi.org/10.1029/2012GL052004>
20. Chunchuzov I., Kulichkov S., Popov O., Hedlin M. // J. Acoust. Soc. Amer. 2014. V. 135. № 1. P. 38.
21. Бацына Е.К., Петрухин Н.С., Пелиновский Е.Н. Безотражательное распространение волн в неоднородной сжимаемой атмосфере Земли и Солнца. Нижний Новгород: РАСТР–НН, 2014.
22. Заславский Ю.М. Излучение сейсмических волн вибрационными источниками. Нижний Новгород: ИПФ, 2007.
23. Куницын В.Е., Воронцов А.М., Крысанов Б.Ю. // Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия. 2015. № 6. С. 112.
24. Беликович В.В., Бенедиктов Е.А., Толмачёва А.В., Бахметьева Н.В. Исследование ионосферы с помощью искусственных периодических неоднородностей. Н. Новгород: Изд-во ИПФ РАН, 1999.
25. Bakhmetieva N.V., Grigoriev G.I., Tolmacheva A.V., Zhetysaykov I.N. // Atmosphere. 2019. V. 10. № 8. P. 450.
26. Митра С.К. Верхняя атмосфера. М.: Изд-во иностр. лит., 1955.
27. Григорьев Г.И., Толмачева А.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 91.
28. Голицын Г.С. // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. 1965. Т. 1. С. 82.
29. Pitteway M.L.V., Hines C.O. // Can. J. Phys. 1963. V. 41. P. 1935.
30. Godin O.A. // J. Acoust. Soc. Amer. 2014. V. 136. № 6. P. EL411.
31. Харкевич А.А. Спектры и анализ. М.: Физматлит, 1962.

ТВЕРДЫЕ ПРОДУКТЫ ЗАХВАТА NO_2 И O_3 НА ПОКРЫТИИ ИЗ МЕТАНОВОЙ САЖИ

© 2023 г. А. А. Еганов¹, Д. А. Кардонский¹, И. В. Сулименков², В. И. Козловский²,
Е. В. Апарина², В. В. Зеленов^{2*}

¹Первый московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

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

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

Поступила в редакцию 15.04.2022;

после доработки 17.06.2022;

принята в печать 20.06.2022

С использованием проточного реактора с подвижной вставкой и масс-спектрометрическим контролем газового состава была проведена обработка образцов метановой сажи реагентами O_3 и NO_2 до момента полного прекращения их захвата поверхностью. Анализ растворов исходной метановой сажи и твердых продуктов ее реакции с окисляющими реагентами O_3 и NO_2 в ацетонитриле проводился с использованием масс-спектрометрии высокого разрешения с электроспрейным ионным источником и газовой хроматографии—масс-спектрометрии с электронной ионизацией. Установлено, что исходная сажа содержит ряд ароматических соединений, включая и полициклические, которые полностью расходятся в реакции с этими окислителями. Соединения из класса парафинов остаются инертными по отношению к NO_2 и O_3 . В качественном отношении продукты нитрования и озонирования одинаковы как по своему составу, так и по содержанию основных функциональных групп. Количество продуктов озонирования значительно больше аналогичных продуктов нитрования. Это является причиной высокой реакционной способности нитрованной сажи по отношению к захвату озона.

Ключевые слова: химия тропосферы, озон O_3 , диоксид азота NO_2 , сажа, твердые продукты реакции, масс-спектрометрия, газовая хроматография.

DOI: 10.31857/S0207401X23040064, **EDN:** MWMISN

ВВЕДЕНИЕ

Окислы азота NO_x и озон как следовые газы с относительно низкими концентрациями $\sim 40\text{--}70$ ppb [1, 2] являются эффективными окислителями земной атмосферы. Источниками окислов азота в тропосфере служат грозовые разряды, потоки закиси азота от поверхности Земли, газофазные фотохимические реакции с участием озона, процессы горения биомасс и природных топлив [3]. Озон в тропосфере образуется в циклах фотохимических реакций с участием OH , NO_x и различных органических компаундов; дополнительный вклад вносят грозовые разряды и интрузия O_3 из стратосферы [4–8].

Твердые аэрозоли смешанного состава с частицами микронного и субмикронного размеров: $\text{PM}_{2.5}$ – PM_{10} , широко распространены в атмосфере. Средняя масса аэрозоля в тропосфере составляет около $15 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$, а в особо загрязненных густонаселенных регионах она достигает $200 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ и более [9, 10]. Большую часть твердого органиче-

ского аэрозоля составляет сажа, происхождение которой связано с горением биомасс и топлив различных технических устройств [11, 12]. На основе полевых измерений и моделирования средняя глобальная эмиссия сажевого аэрозоля оценивается в $6.6\text{--}11.6 \text{ Тг} \cdot \text{год}^{-1}$, а концентрация субмикронных частиц углерода в воздухе — $\sim 0.6 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ [13–15].

В лабораторных исследованиях процессов горения различных топлив установлено, что сажа представляет собой некий углеродный остов, в составе которого и на поверхности находятся функциональные группы, содержащие атомы С, Н и О. Это алканы, алкены, алкины, ароматические, карбонильные и эфирные группы в различных соотношениях, в зависимости от вида топлива и состава топливовоздушной смеси [16–18]. Кроме того, сажа содержит также полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), или арены, которые состоят из нескольких сопряженных бензольных колец, содержащих только атомы С и Н в различных конфигурациях [19–21].

В условиях неполного сгорания вначале происходит формирование частиц размером 5–10 нм вследствие реактивной коагуляции молекул ПАУ [22–25]. Системы горения топлив производят значительные количества ПАУ, которые оказывают вредное воздействие на здоровье человека [26]. В атмосфере при взаимодействии ПАУ с активными газовыми компонентами, а также при высокотемпературном горении возможно образование еще более токсичных продуктов — нитро-ПАУ и окси-ПАУ, которые вызывают рост опухолей и повреждение биомолекул в живых организмах [27, 28].

К настоящему времени имеется много лабораторных исследований по захвату NO_2 и O_3 на различных типах покрытий из сажевых субстратов, включая электроискровую сажу (черный углерод), свечную сажу, сажу горения этилена, толуола, гексана, керосина и т.п. В большинстве случаев используемые методики позволяли определять коэффициенты захвата и регистрировать газофазные продукты. Гораздо меньше работ связано с исследованием поверхности сажи и определением состава твердых продуктов таких процессов захвата [29, 30]. Для идентификации поверхностных групп использовали ИК- и УФ-спектроскопию, ЭПР, газовую хроматографию с масс-спектрометрией электронного удара или фотоионизацией. В частности, было установлено, что при горении этилен-кислородного пламени кроме алифатических групп образуется значительное количество аренов, содержащих от 16 до 30 атомов углерода [23]. Данные, получаемые с применением различных методик, позволяют составить цельную картину гетерогенного взаимодействия газ — твердое тело и моделировать в дальнейшем конкретные процессы захвата активных атмосферных газов на твердом тропосферном аэрозоле. В лабораторных исследованиях по изучению захвата газовых реагентов NO_2 , HNO_3 , O_3 на покрытиях из сажи горения различных топлив установлено, что в таких процессах расходуются активные поверхностные центры сажи. Это приводит к изменению состава и структуры поверхности и образованию функциональных групп $\text{R}-\text{NO}_2$, $\text{R}-\text{ONO}$, $\text{R}-\text{ONO}_2$, $\text{C}-\text{N}-\text{NO}_2$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ [31–34].

При исследовании захвата NO_2 и O_3 на покрытии из метановой сажи нами ранее был получен ряд элементарных параметров, описывающих процесс захвата, и на базе лэнгмюровской концепции конкурентной адсорбции предложен механизм захвата с учетом многостадийности этого процесса. Было показано, что сажа после ее нитрования реагентом NO_2 до полного прекращения захвата последнего остается реакционноспособной по отношению к озону [35]. Таким образом, вследствие конкурентной адсорбции в условиях

тропосферы должен существовать дополнительный канал стока озона на продуктах захвата конкурирующего реагента. При типичном соотношении концентраций NO_2/O_3 для промышленно развитого региона в зимнее время [1] этот дополнительный интегральный вклад в захват озона должен составлять до 70% от основного канала стока.

С целью выяснения различия в реакционной способности сажи к этим реагентам в настоящей работе проведен сравнительный анализ твердых продуктов захвата NO_2 и O_3 на покрытии из метановой сажи. С этой же целью был проанализирован состав твердых продуктов озонирования сажи после ее предварительного нитрования реагентом NO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ исходной необработанной сажи и твердых продуктов ее реакций с NO_2 и O_3 проводили с использованием масс-спектрометра высокого разрешения Exactive Orbitrap производства компании ThermoFisher Scientific (Germany) с электро-спрейным ионным источником, а также tandemного прибора газовой хроматографии—масс-спектрометрии (ГХ—МС) GCMS-QP2010Ultra производства компании Shimadzu (Japan) с ионизацией электронным ударом. Нарботку твердых продуктов захвата этих реагентов на пленочном покрытии из метановой сажи проводили в процессе исследования кинетики их захвата в проточном реакторе с подвижной вставкой и нанесенным на нее исходным сажевым покрытием. Реактор сопряжен с секторным магнитным масс-спектрометром высокого разрешения. Подробное описание установки дано в работе [35]. Время окончания обработки определяли по прекращению дальнейшего захвата реагентов NO_2 или O_3 и контролировали по интенсивности масс-спектральных линий с $m/z = 46$ и 48 соответственно.

В качестве источника сажи использовали лабораторную горелку, присоединенную к газовой магистрали, без дополнительной подачи окисляющего агента. Сажу наносили на стержень из нержавеющей стали, который располагали на расстоянии 15–17 см от основания пламени и вращали его вручную в процессе осаждения сажи. Стержень с нанесенной сажей сразу вставляли в реактор и до проведения эксперимента оставляли под вакуумом при $\sim 10^{-4}$ Торр. После проведения эксперимента прореагировавшую сажу смывали ацетонитрилом марки “ЧДА” объемом ~ 20 мл и центрифугировали.

Условия регистрации хроматограмм: газовый хромато-масс-спектрометр GCMS-QP2010Ultra с капиллярной колонкой GsBP-5MS (длина — 30 м, диаметр — 0.25 мм, толщина фазы — 0.25 мкм). Начальная температура колонки — 70°C , выдерж-

ка — 2 мин с последующим нагревом со скоростью $20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ до 280°C и конечной выдержкой в течение 15 мин. Газ-носитель — гелий. Скорость потока газа-носителя — $1\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$. Температура квадрупольного анализатора — 150°C . Температура ионного источника — 230°C . Время включения катодов и анализатора (“задержка на растворитель”) — через 3.51 мин после ввода пробы. Диапазон сканируемых величин отношения массы m иона к его заряду z равен 50–750.

Условия регистрации масс-спектров высокого разрешения: масс-спектрометр Exactive Orbitrap с интерфейсом типа ионная воронка, температура входного капилляра масс-спектрометра — 150°C . Для анализа ионов из приготовленных растворов (концентрация образца в ацетонитриле — $25\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$) использовался атмосферный электроспрейный ионный источник [36] со шприцевой подачей раствора (скорость выхода раствора — $1\text{ мкл}\cdot\text{мин}^{-1}$, внутренний диаметр кварцевого капилляра — 100 мкм, величина напряжения между кварцевым капилляром и входным капилляром масс-спектрометра — около 3 кВ). Величина рабочего разрешения масс-спектрометра составляла около 10000 (отношение значения m/z ионного пика к его ширине на половине высоты). Относительная погрешность определения величины m/z составляла $2\cdot 10^{-6}$.

На рис. 1 приведены масс-спектры высокого разрешения положительно заряженных ионов, полученные методом электроспрея при атмосферном давлении. В этом методе ионизации образуются квазимолекулярные ионы, которые получают при присоединении к молекуле либо протона, либо иона щелочного металла (калия или натрия). Источником щелочных металлов служит используемый растворитель, в который ионы щелочных металлов попадают при его производстве или хранении в стеклянной лабораторной посуде. Основными побочными компонентами анализируемого раствора образца являются также фталаты: дибутилфталат (DBPh), диоктилфталат (DOPh) и их производные. Эти вещества содержатся в качестве пластификаторов в материале лабораторного пластикового оборудования — ампулах для хранения образцов и капиллярах подачи образцов в электроспрейный ионный источник. Так, на рис. 1, как и во всех других масс-спектрах, наиболее интенсивными являются линии ионов $[\text{DBPh}+\text{Na}]^+$ ($m/z = 301.142$) и $[\text{DOPh}+\text{Na}]^+$ ($m/z = 413.267$). Эти компоненты масс-спектра, общие для всех образцов, были исключены при дальнейшем анализе состава продуктов.

При анализе состава продуктов методом ГХ–МС (рис. 2) во всех хроматограммах наиболее интенсивные пики с временами выхода 14.495, 15.14, 15.975, 16.975, 18.195 мин относят также к фтала-

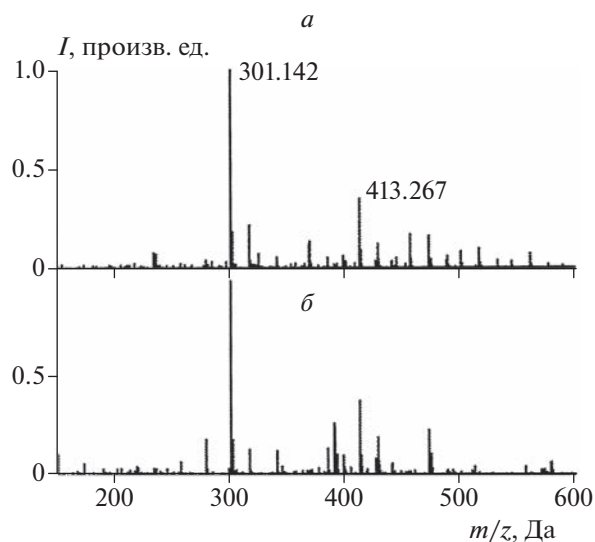


Рис. 1. Масс-спектры высокого разрешения в положительных ионах: *a* — сажа после экспозиции к NO_2 ; *б* — сажа после экспозиции к O_3 .

там. Эти побочные компоненты легко выявляются по их характерным масс-спектрам электронного удара с доминирующим пиком $m/z = 149$ и исключаются из рассмотрения при анализе состава продуктов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты хроматографического анализа состава продуктов приведены в табл. 1. Идентификацию веществ проводили по восьми наиболее интенсивным пикам, учитывая соотношение их интенсивностей. Это позволяет практически однозначно определять искомое соединение. Так, в качестве иллюстрации на вставках рис. 2 приведены масс-спектры пирена и эфира карбоновой кислоты с одним и тем же временем выхода хроматографического пика продуктов исходной сажи и продуктов ее нитрования. Исключение составляет ряд классов веществ, таких как парафины и фталаты. Масс-спектры электронного удара этих соединений внутри своих классов очень похожи по составу и соотношению интенсивностей осколочных ионов. В последнем столбце табл. 1 приведены идентификационные номера соответствующих веществ из базы данных NIST [37]. Из данных этой таблицы следует, что исходная сажа содержит ряд ароматических соединений, включая и полициклические, которые полностью расходуются в реакции с NO_2 и O_3 . В целом количество продуктов озонирования больше по сравнению с продуктами нитрования. Продукты процесса нитрования с последующим озонированием те же, что и продукты нитрования. Парафины, содержа-

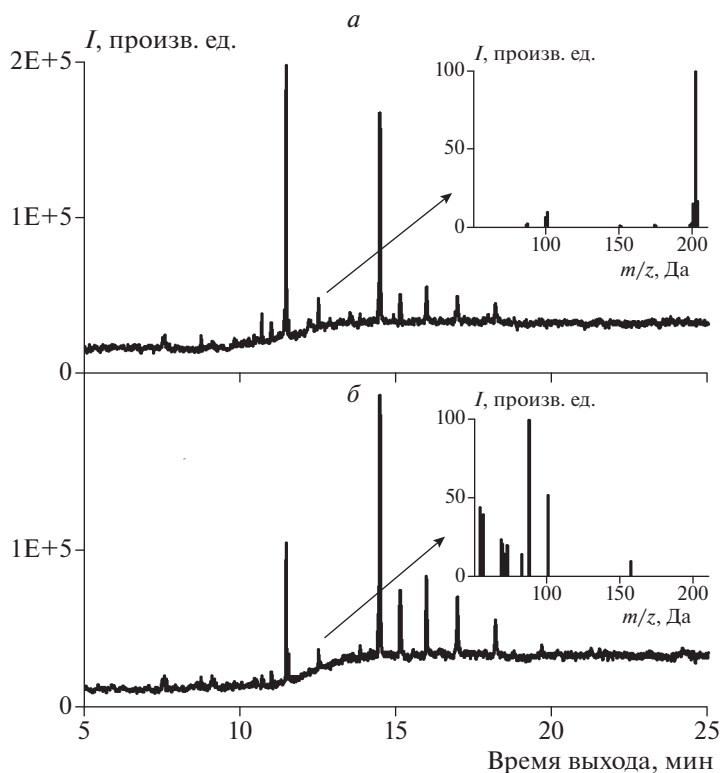


Рис. 2. Хромотограмма образца сажи: *а* — исходная сажа; *б* — сажа после экспозиции к NO_2 . На вставках — масс-спектры пирена (*а*) и этилового эфира карбоновой кислоты (*б*), соответствующие времени 12.515 мин выхода хромотографического пика.

Таблица 1. Состав продуктов в исходной саже и после ее нитрования, озонирования, а также после нитрования с последующим озонированием, установленный методом ГХ—МС

Время выхода, мин	Номер образца*	Формула	ID NIST
7.32—8.24	1—4	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	парафины
8.27	3	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}$	73567
8.33	3	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	84297-09-6**
8.6	1	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	17052
8.6	2, 3, 4	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	71717
8.66—9.44	1—4	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	парафины
9.72	1	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$	61591
9.88	2, 3, 4	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4$	34366
10.07	1	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$	31855
10.285	2, 3, 4	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_2$	104607
10.35—10.64	1—4	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	парафины
10.81	1	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	76767
10.84—11.3	1—4	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	парафины
12.515	1	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	83585
12.515	2, 3, 4	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$	35652
13.545	3, 4	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_4$	58241
24.86	1	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	96826

* Образец № 1 — исходная сажа, № 2 — сажа после нитрования, № 3 — сажа после озонирования, № 4 — сажа после нитрования с последующим озонированием.

** CAS #.

щиеся в исходной саже, не расходуются как при нитровании, так и при озонировании.

Результаты анализа продуктов по масс-спектрам высокого разрешения приведены в табл. 2–6. Абсолютная чувствительность данного метода анализа и точность определения массы ионов оказываются существенно выше по сравнению с ГХ–МС, но есть и своя специфика: идентификация ионов в масс-спектре проводится методом генерирования возможных структур ионов с точными массами, отличными от измеренных не более чем на 1 мДа. В результате определяется брутто-формула, которой может соответствовать несколько индивидуальных соединений. Выбор из них конкретного соединения требует дополнительного анализа. Так, из анализа брутто-формул соединений, приведенных в этих таблицах, можно выявить различные классы соединений. Группа продуктов из табл. 2, содержащихся в исходной саже, представляет собой полициклические ароматические соединения (C₉H₉ON₅, C₁₀H₁₁ON₅, C₁₂H₁₄ON₄, C₁₃H₈O₄N₂, C₁₅H₁₀N₄, C₁₆H₁₂O₄, C₁₈H₁₀O₃, C₂₆H₃₃O₇N, C₂₇H₃₂O₄N₂, C₃₀H₃₁O₄N), ароматические кислоты (C₁₁H₉O₄N, C₁₂H₁₅O₄N) и их нитропроизводные (C₁₀H₉O₇N, C₁₂H₈O₆N₄). Твердые продукты озонирования (табл. 4) включают в себя сложные эфиры органических кислот (C₈H₁₄O₅, C₁₀H₁₄O₅, C₁₂H₂₄O₄, C₁₄H₁₈O₃, C₁₄H₂₄O₅, C₁₅H₂₄O₅, C₂₂H₄₂O₄, C₂₅H₄₀O₄), полициклические соединения с аминогруппой (C₁₁H₁₆O₅N₅, C₂₀H₃₀N₄, C₂₀H₃₈O₅N₂, C₂₁H₃₇N), амидогруппой (C₁₂H₂₅ON, C₁₃H₁₅ON, C₁₃H₂₇ON, C₁₄H₂₉ON, C₁₆H₃₃ON, C₁₇H₃₅ON), ацетильной группой (C₁₆H₂₆O₉, C₁₈H₂₂O₈, C₂₀H₂₆O₉) и кетогруппой (C₁₇H₁₂ON₆, C₂₁H₁₄O₂). Состав продуктов нитрования (табл. 3 и 5) близок к продуктам озонирования из табл. 4 – это преобладающе сложные эфиры органических кислот в табл. 5, а в табл. 3, кроме этого, – ароматические полициклические соединения. Аналогично анализу данных ГХ–МС из сравнения состава продуктов нитрования и озонирования можно сделать вывод о более высокой реакционной способности сажи к озонированию.

Состав продуктов озонирования сажи после ее предварительного нитрования тот же, что и после простого озонирования. Дополнительно образуются продукты (табл. 6), характерные только для этого процесса последовательного окисления: внедрение атома азота в углеродные цепочки (C₁₆H₃₈N₄), в полициклические ароматические структуры (C₁₆H₂₇N, C₁₈H₃₁N, C₁₈H₂₀O₆N₄, C₂₂H₄₃ON), образование мостиковых структур через атом азота (C₁₇H₂₀O₄N₂, C₁₉H₂₉N, C₂₀H₃₅N).

Таблица 2. Твердые продукты в исходной саже, которые полностью расходуются как при нитровании, так и при озонировании

Брутто-формула	<i>M</i> , а.е.м	Идентификация по иону	NIST*
C ₈ H ₁₃ O ₅ N	203.079	MK ⁺	8
C ₉ H ₉ ON ₅	203.081	MK ⁺	3
C ₁₀ H ₁₁ ON ₅	217.096	MK ⁺	3
C ₁₁ H ₉ O ₄ N	219.053	MNa ⁺	12
C ₁₂ H ₈ O ₆ N ₄	304.044	MH ⁺	1
C ₁₂ H ₁₄ ON ₄	230.117	MK ⁺	2
C ₁₂ H ₁₅ O ₄ N	237.100	MK ⁺	33
C ₁₃ H ₈ O ₄ N ₂	256.048	M ⁺	3
C ₁₅ H ₁₀ N ₄	246.091	MNa ⁺	8
C ₁₆ H ₁₀	202.078	M ⁺	3
C ₁₆ H ₁₂ O ₄	268.074	MH ⁺	28
C ₁₈ H ₁₀ O ₃	274.063	MH ⁺	1
C ₂₄ H ₄₄ O ₆	428.314	MH ⁺	1
C ₂₆ H ₃₃ O ₇ N	471.226	MH ⁺	1
C ₂₇ H ₃₂ O ₄ N ₂	448.236	MH ⁺	1
C ₂₇ H ₃₈ O ₅	442.272	MK ⁺	1
C ₂₈ H ₃₂ O ₃ N ₂	444.241	MNa ⁺	2
C ₃₀ H ₃₁ O ₄ N	469.225	MH ⁺	1

*Количество индивидуальных соединений в NIST, которые соответствуют указанной брутто-формуле.

Таблица 3. Твердые продукты нитрования сажи, которые отсутствуют в продуктах озонирования

Брутто-формула	<i>M</i> , а.е.м	Идентификация по иону	NIST*
C ₆ H ₆ O ₂ N ₂	138.043	MH ⁺	15
C ₈ H ₁₉ O ₂ N	161.142	MK ⁺	4
C ₁₁ H ₁₂ N ₄	200.106	M ⁺	3
C ₁₅ H ₁₅ N	209.120	MH ⁺	22
C ₁₇ H ₃₄ O ₆	334.236	MNa ⁺	4
C ₁₉ H ₄₁ N	283.324	MH ⁺	6
C ₂₆ H ₄₈ O ₈ N ₂	516.341	MH ⁺	1

* Количество индивидуальных соединений в NIST, которые соответствуют указанной брутто-формуле.

Таблица 4. Твердые продукты озонирования сажи, которые отсутствуют в продуктах нитрования

Брутто-формула	<i>M</i> , а.е.м	Идентификация по иону	NIST*
C ₈ H ₁₃ O ₂ N ₃	183.101	MNa ⁺	1
C ₈ H ₁₄ O ₅	190.084	MNa ⁺	18
C ₁₀ H ₁₄ O ₅	214.084	MH ⁺	6
C ₁₁ H ₁₆ O ₅ N ₅	298.115	MNa ⁺	1
C ₁₅ H ₂₇ O ₃ N	269.199	M ⁺	2
C ₁₂ H ₂₄ O ₄	232.167	MNa ⁺	2
C ₁₂ H ₂₅ ON	199.194	MH ⁺	12
C ₁₃ H ₁₅ ON	201.115	M ⁺	15
C ₁₃ H ₂₇ ON	213.209	MH ⁺	7
C ₁₄ H ₁₈ O ₃	234.126	MH ⁺	28
C ₁₄ H ₂₀ O ₆ N ₆	368.144	MH ⁺	1
C ₁₄ H ₂₄ O ₅	272.162	MNa ⁺	6
C ₁₄ H ₂₉ ON	227.225	MH ⁺	9
C ₁₅ H ₂₄ O ₅	284.162	MNa ⁺	10
C ₁₆ H ₁₃ N	219.105	MH ⁺	15
C ₁₆ H ₂₆ O ₉	362.158	MNa ⁺	1
C ₁₆ H ₃₃ ON	255.256	MH ⁺	5
C ₁₇ H ₁₂ ON ₆	316.107	MK ⁺	1
C ₁₇ H ₂₂ O ₃	274.157	MH ⁺	6
C ₁₇ H ₃₅ ON	269.272	MH ⁺	3
C ₁₈ H ₂₂ O ₈	366.131	MH ⁺	7
C ₂₀ H ₂₆ O ₉	410.158	MNa ⁺	1
C ₂₀ H ₃₀ N ₄	326.247	MNa ⁺	1
C ₂₀ H ₃₈ O ₅ N ₂	386.278	MNa ⁺	1
C ₂₁ H ₁₄ O ₂	298.099	MH ⁺	2
C ₂₁ H ₃₇ N	303.293	MH ⁺	5
C ₂₂ H ₂₀ O ₈	412.116	MNa ⁺	2
C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370.308	MNa ⁺	11
C ₂₅ H ₄₀ O ₄	404.293	MH ⁺	7
C ₂₅ H ₄₆ O ₄	410.340	MNa ⁺	1
C ₂₆ H ₄₈ O ₄	424.355	MNa ⁺	1
C ₂₇ H ₂₂ O ₃ N ₂	422.163	MNa ⁺	2
C ₃₀ H ₄₄ O ₃	452.329	MNa ⁺	4
C ₃₀ H ₄₄ O ₄	468.324	MH ⁺	3

* Количество индивидуальных соединений в NIST, которые соответствуют указанной брутто-формуле.

Таблица 5. Твердые продукты, одинаковые как при нитровании сажи, так и при ее озонировании

Брутто-формула	<i>M</i> , а.е.м	Идентификация по иону	NIST*
C ₉ H ₁₆ O ₄	188.105	MNa ⁺	42
C ₁₀ H ₁₅ O ₂ N ₃	209.116	M ⁺	1
C ₁₀ H ₁₆ O ₄	200.105	MNa ⁺	51
C ₁₀ H ₁₆ O ₅	216.100	MNa ⁺	12
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202.121	MNa ⁺	53
C ₁₀ H ₂₂ O ₄	206.152	MNa ⁺	4
C ₂₂ H ₂₈ O	320.214	MH ⁺	2
C ₂₃ H ₄₀ O ₆ N ₂	440.289	MH ⁺	1

* Количество индивидуальных соединений в NIST, которые соответствуют указанной брутто-формуле.

Таблица 6. Твердые продукты после нитрования сажи с последующим озонированием

Брутто-формула	<i>M</i> , а.е.м	Идентификация по иону	NIST*
C ₁₆ H ₂₇ N	233.214	MH ⁺	8
C ₁₆ H ₃₀ O ₃	270.219	MNa ⁺	5
C ₁₆ H ₃₈ N ₄	286.310	M ⁺	1
C ₁₇ H ₂₀ O ₄ N ₂	316.142	MK ⁺	4
C ₁₈ H ₂₀ O ₆ N ₂	360.132	MNa ⁺	3
C ₁₈ H ₂₆ N ₂	270.210	MH ⁺	3
C ₁₈ H ₂₉ N	259.230	MH ⁺	1
C ₁₈ H ₂₉ O ₄ N	323.210	MH ⁺	2
C ₁₈ H ₃₁ N	261.246	MH ⁺	6
C ₁₉ H ₂₉ N	271.230	MH ⁺	6
C ₂₀ H ₂₆ O ₄ N ₂	358.189	MK ⁺	6
C ₂₀ H ₃₅ N	289.277	MH ⁺	4
C ₂₂ H ₄₃ ON	337.334	MH ⁺	6
C ₂₇ H ₅₀ O ₆	470.361	MK ⁺	3
C ₃₀ H ₄₆ O ₅	426.335	MNa ⁺	1

* Количество индивидуальных соединений в NIST, которые соответствуют указанной брутто-формуле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа хромато-масс-спектрометрических данных по составу свежей метановой сажи и сажи, обработанной NO₂ и O₃, можно сделать следующие выводы. Исходная сажа содержит ряд ароматических соединений, включая и полициклические, которые полностью расходуются в реакции с этими окислителями. Есть класс соединений, инертных по отношению к NO₂ и O₃. К

ним относится группа парафинов. Продукты нитрования и озонирования одинаковы, но количество последних больше. В результате процесса нитрования с последующим озонированием образуются те же продукты, что и после простого озонирования. Такие же выводы следуют и из анализа данных масс-спектрометрии высокого разрешения. Из этих данных можно также сделать дополнительный вывод о наличии специфических продуктов, присутствующих либо только в продуктах нитрования (табл. 3), либо озонирования (табл. 4), либо в продуктах последовательного процесса окисления (табл. 6). Тем не менее основной вывод остается прежним — в качественном отношении продукты нитрования и озонирования одинаковы как по своему составу, так и по содержанию основных функциональных групп. Различие состоит в количественном составе продуктов окисления — окислительная способность озонирования гораздо выше, поэтому после нитрования сажа остается реакционноспособной по отношению к захвату озона.

Работа выполнена в рамках госзадания FFZE-2022-0008 (регистрационный номер 122040500059-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roberts-Semple D., Song F., Gao Yu. // Atmos. Pollut. Res. 2012. V. 3. P. 247; www.atmospolres.com
2. Liu Yu., Tang G., Liu B. et al. // Atmos. Environ. 2022. V. 275. P. 119018; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119018>
3. Schumann U., Huntrieser H. // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. P. 3823; www.atmos-chem-phys.net/7/3823/2007/
4. Washenfelder R.A., Wagner N.L., Dubé W.P., Brown S.S. // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. P. 2938; <https://doi.org/10.1021/es103340u>
5. Ларин И.К. // Хим. физика. 2019. Т. 38. №5. С. 81; <https://doi.org/10.1134/S0207401X1905008X>
6. Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 86; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050095>
7. Ларин И.К. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 371; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050089>
8. Xiong X., Liu X., Wu W. et al. // Atmos. Environ. 2022. V. 273. P. 118956; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.118956>
9. Aas W., Tsyro S., Bieber E. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2012. V. 12. P. 8073; <https://doi.org/10.5194/acp-12-8073-2012>
10. Sharma S.K., Karapurkar S.G., Shenoy D.M., Mandal T.K. // J. Atmos. Chem. 2022. V. 79. P. 67; <https://doi.org/10.1007/s10874-022-09429-0>
11. Berner A., Sidla S., Galambos Z. et al. // J. Geophys. Res. Atmospheres. 1996. V. 101. P. 19559; <https://doi.org/10.1029/95JD03425>
12. Pohl K., Cantwell M., Herckes P., Lohmann R. // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14. P. 7431; <https://doi.org/10.5194/acp-14-7431-2014>
13. Bond T.C., Streets D.G., Yarber K.F. et al. // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D14203; <https://doi.org/10.1029/2003JD003697>
14. Wang R., Tao S., Shen H. et al. // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. P. 6780; <https://doi.org/10.1021/es5021422>
15. Klimont Z., Kupiainen K., Heyes C. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2017. V. 17. P. 8681; <https://doi.org/10.5194/acp-17-8681-2017>
16. Akhter M.S., Chughtai A.R., Smith D.M. // Applied Spec. 1985. V. 39. P. 143; <https://doi.org/10.1366/0003702854249114>
17. Stadler D., Rossi M.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5420; <https://doi.org/10.1039/b005680o>
18. Cain J.P., Gassman P.L., Wang H., Laskin A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 5206; <https://doi.org/10.1039/b924344e>
19. Smedley J.M., Williams A., Bartle K.D. // Combust. and Flame 1992. V. 91. P. 71; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(92\)90128-C](https://doi.org/10.1016/0010-2180(92)90128-C)
20. Siegmann K., Hepp H., Sattler K. // Combust. Sci. Technol. 1995. V. 109. P. 165; <https://doi.org/10.1080/00102209508951900>
21. Onischuk A.A., di Stasio S., Karasev V.V. et al. // Aerosol Sci. 2003. V. 34. P. 383; [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(02\)00215-X](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(02)00215-X)
22. Dobbings R.A., Fletcher R.A., Chang H.-C. // Combust. and Flame. 1998. V. 115. P. 285; [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(98\)00010-8](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(98)00010-8)
23. Oktem B., Tolocka M.P., Zhao B. et al. // Combust. and Flame. 2005. V. 142. P. 364; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.03.016>
24. Hafner W.D., Carlson D.L., Hites R.A. // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 7374; <https://doi.org/10.1021/es0508673>
25. Lang C., Tao S., Liu W. et al. // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 5156; <https://doi.org/10.1021/es800453n>
26. Li W., Park R., Alexandrou N. et al. // Environ. Sci. Technol. 2021. V. 55. P. 2254; <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07079>
27. Ringuet J., Albinet A., Leoz-Garziandia E. et al. // Atmos. Environ. 2012. V. 61. P. 15; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.025>
28. Roy R., Jan R., Gunjal G. et al. // Atmos. Environ. 2019. V. 210. P. 47; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.034>
29. Liu Y., Liu C., Ma J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 10896; <https://doi.org/10.1039/c0cp00402b>
30. Burkholder J.B., Sander S.P., Abbatt J.P.D. et al. "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation № 19". Pasadena: NASA JPL Publication 19-5, 2019; <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>

31. *Akhter M.S., Chughtai A.R., Smith D.M.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 5334;
<https://doi.org/10.1021/j.150666a046>
32. *Smith D.M., Chughtai A.R.* // J. Geophys. Res. 1996. V. 101D. P. 19607;
<https://doi.org/10.1029/95JD03032>
33. *Kirchner U., Scheer V., Vogt R.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 8908;
<https://doi.org/10.1021/jp0005322>
34. *Han C., Liu Y., He H.* // Atmos. Environ. 2013. V. 64. P. 270;
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.008>
35. *Зеленов В.В., Анапина Е.В.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 73;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23010144>
36. *Kozlovski V., Brusov V., Sulimenkov I. et al.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2004. V. 18. P. 780;
<https://doi.org/10.1002/rcm.1405>
37. www.sisweb.com/software/ms/nist.htm

УДК 541.127

РЕАКЦИЯ СЕРОВОДОРОДА С АТОМАРНЫМ ХЛОРОМ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 273–366 К

© 2023 г. И. К. Ларин¹, Т. И. Белякова¹, Н. А. Мессинева^{1*}, Е. М. Трофимова^{1**}

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

*E-mail: nat-messineva@yandex.ru

**E-mail: eltrofimova@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.05.2022;
после доработки 15.06.2022;
принята в печать 20.06.2022

Методом резонансной флуоресценции атомов хлора в проточном реакторе в диапазоне температур 273–366 К была измерена константа скорости реакций атома хлора с сероводородом, значение которой уменьшалось при увеличении температуры в реакторе. Такое поведение константы скорости можно было бы объяснить тем, что данная реакция протекает на поверхности реактора. Однако опыты, проведенные при разных условиях диффузии реагентов к поверхности реактора, показали, что реакция атома хлора с сероводородом протекает в объеме.

Ключевые слова: сероводород, атом хлора, резонансная флуоресценция, константа скорости реакции.

DOI: 10.31857/S0207401X23040118, **EDN:** MXGZMS

ВВЕДЕНИЕ

В природных условиях сероводород и атомы хлора могут взаимодействовать в самых разных условиях. В прибрежной зоне морей и океанов сероводород образуется за счет анаэробного разложения биомассы водорослей и различных органических остатков, а также при восстановлении донных сульфатных отложений анаэробными бактериями [1–3]. Наличие сероводорода и других соединений серы способствует образованию сульфатных аэрозолей, что оказывает существенное влияние на климат и концентрацию озона в тропосфере [4–6]. В этой же зоне образуются атомы хлора при фотолизе молекулярного хлора, поступающего в атмосферу за счет реакции тропосферного озона и ClNO_3 с аэрозолями морской соли [7]. Имеются и антропогенные источники, общие для сероводорода и атомов хлора: гниение и горение свалок бытовых и промышленных отходов, взрывы на промышленных предприятиях [8]. В этих условиях концентрации атомов хлора и сероводорода в атмосфере могут достигать значительных величин, и их взаимодействие может иметь практическое значение.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты проводили в проточном реакторе, внутренняя поверхность которого была покрыта фторопластом фторопластом-32Л (Ф-32Л) для

того, чтобы уменьшить скорость гетерогенной гибели атомов и радикалов. Экспериментальная установка включала в себя источник атомов хлора, систему регистрации атомов хлора, реактор и систему подачи реагентов. Опыты проводили в условиях струи в реакторе, изображенном на рис. 1. Он представлял собой кварцевый цилиндр внутренним диаметром 2.5 см. Реактор имел водяную рубашку, присоединенную к термостату, что позволяло изменять его температуру в диапазоне 273–366 К и поддерживать ее с точностью 1 К. Температура в термостате контролировалась при помощи ртутного термометра. Давление в реакторе измеряли с помощью вакуумметра ВДГ-1 в диапазоне 1–10 Торр с точностью ~0.05 Торр. Вакуумметр калибровали по соответствию его показаний значению упругости паров воды при 0 °С (температура таящего льда). Газы-разбавители (азот и гелий), а также сероводород поступали в реакционный сосуд через боковые отверстия. Сероводород получали в реакции Na_2S с серной кислотой и очищали многократной низкотемпературной перегонкой.

Атомы хлора генерировали разрядом частотой 254 МГц и мощностью 2.5 Вт в разбавленном потоке Cl_2 в гелии. Поверхность зоны разряда была обработана ортофосфорной кислотой. Та часть сопла, которая находилась ниже по течению струи реагентов, была покрыта углеводородной смазкой. В зоне, находящейся между разрядом и

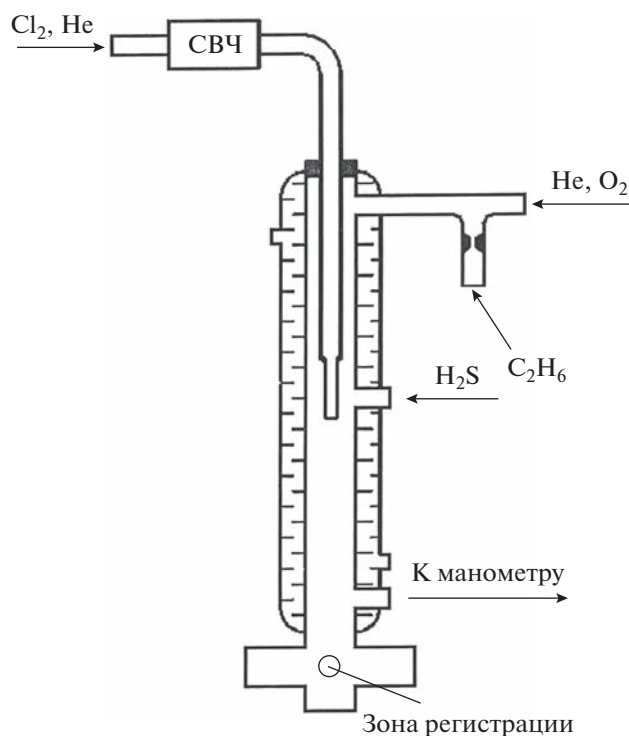


Рис. 1. Схема реактора.

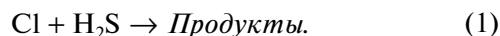
реактором, сопло было дважды изогнуто под прямым углом, чтобы предотвратить проникновение ультрафиолета в реактор и счетчик фотонов.

Для регистрации атомов хлора был использован метод атомной резонансной флуоресценции (РФ), работающий в режиме счета фотонов. Источником резонансного излучения служила прочная лампа, работающая на смеси Cl_2 с гелием ($1 \cdot 10^{13}$ и $1 \cdot 10^{17}$ молекул/см³, соответственно) и излучающая резонансную линию с длиной волны 118.9 нм. Поглощенные, а затем излученные атомами хлора фотоны регистрировались фотоионизационным счетчиком нашего собственного производства, работающим в диапазоне 117–134 нм.

Для калибровки абсолютной чувствительности к атомам хлора использовалось титрование с помощью C_2H_6 (марки “ХЧ”). Отношение сигнал/шум, равное двум, получено при $[\text{Cl}] = 0.8 \cdot 10^{10}$ молекул/см³.

Эксперименты проводили следующим образом. Вначале через подвижную трубку, соединенную с реактором герметичным устройством, изготовленным из тефлона, в реактор вводили атомы хлора в смеси с гелием или азотом. Во всех опытах использовали гелий и азот марки “ВЧ”. Сигнал РФ атомов хлора до начала реакции (J_0) измеряли вдоль оси реактора на различных расстояниях от зоны регистрации. Затем из градуированного объема через вентиль тонкой регули-

ровки в реактор поступал H_2S , который вступал в реакцию с атомами хлора:



За расходом атомов хлора в реакции (1) следили, измеряя сигнал РФ атомов хлора (J).

Выражение для скорости расходования атомов хлора в ходе изучаемой реакции (1) можно записать следующим образом:

$$d[\text{Cl}]/dt = -k_1[\text{H}_2\text{S}][\text{Cl}] - k_{\text{гиб}}[\text{Cl}],$$

или

$$d[\text{Cl}]/[\text{Cl}] = -k_1[\text{H}_2\text{S}]dt - k_{\text{гиб}}dt,$$

где k_1 — константа скорости бимолекулярной реакции атомов хлора с H_2S (см³ · молекула⁻¹ · с⁻¹), а $k_{\text{гиб}}$ — константа скорости гибели атома хлора на стенке реактора (с⁻¹).

Аналогично для $[\text{H}_2\text{S}] = 0$ можно записать

$$d[\text{Cl}]_0/[\text{Cl}]_0 = -k_{\text{гиб}}dt,$$

$$d[\text{Cl}]_0/[\text{Cl}]_0 - d[\text{Cl}]/[\text{Cl}] = k_1[\text{H}_2\text{S}]dt.$$

После интегрирования получаем следующее выражение:

$$\ln([\text{Cl}]_0/[\text{Cl}]) = k_1[\text{H}_2\text{S}]t.$$

Так как концентрация атома хлора пропорциональна сигналу РФ, то вместо последнего выражения имеем $\ln(J_0/J) = k_1[\text{H}_2\text{S}]t$. Построение зависимости $\ln(J_0/J)$ от концентрации сероводорода при фиксированном времени реакции или от времени реакции при неизменной концентрации сероводорода позволяет получить значение k_1 .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Были проведены опыты, в которых измерялась зависимость $\ln(J_0/J)$ от времени контакта реагентов t при температуре 273 К, давлении в реакторе 0.8 Торр, $[\text{Cl}] = 0.7 \cdot 10^{12}$ молекул/см³ и $[\text{H}_2\text{S}] = 2.8 \cdot 10^{12}$ молекул/см³. Для того чтобы работать с такими низкими концентрациями сероводорода, последний был в тридцать раз разбавлен азотом. Результаты опытов представлены на рис. 2.

Используя значение тангенса угла наклона прямой на рис. 2, мы рассчитали константу скорости реакции (1), которая оказалась равной $(7.9 \pm 0.8) \cdot 10^{-11}$ молекула⁻¹ · см³ · с⁻¹. Константу скорости реакции (1) мы измерили также при температурах 323, 343 и 366 К. Полученные нами данные представлены в табл. 1.

На рис. 3 представлена зависимость логарифма константы скорости реакции (1) от обратной температуры. Из значения тангенса угла наклона прямой на этом рисунке и величины сечения на оси y было получено следующее выражение для константы скорости реакции (1):

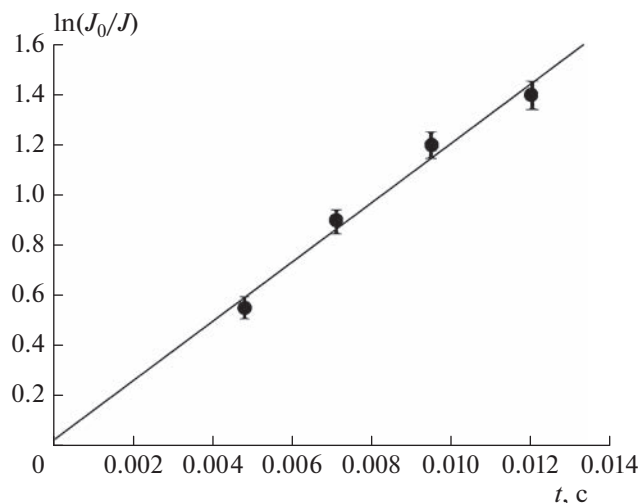


Рис. 2. График зависимости $\ln(J_0/J)$ от времени контакта реагентов. Условия реакции: давление в реакторе — 0.8 Торр, температура — 273 К, $[\text{Cl}]_0 = 0.8 \cdot 10^{12}$ молекул/см³, $[\text{H}_2\text{S}] = 3.5 \cdot 10^{12}$ молекул/см³. Разбавитель — гелий.

$$k_1 = (2.48 \pm 0.43) \cdot 10^{-11} \times \exp\{(2.6 \pm 0.7)/RT\} \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Из этого выражения следует, что константа скорости реакции (1) уменьшается при увеличении температуры в реакторе. Подобную зависимость константы скорости реакции от температуры мы неоднократно наблюдали в наших исследованиях.

Как было показано в работе [9], константы скорости одной и той же реакции при протекании ее в объеме или на различных поверхностях могут различаться в десятки и даже в тысячи раз. Включение быстрых гетерогенных реакций в моделирование химических процессов в атмосфере может объяснить те явления, которые невозможно было объяснить с точки зрения гомогенных процессов. Поэтому в наших исследованиях реакций, важных для химии атмосферы, мы особое внимание уделяли решению вопроса о том, является ли изучаемая нами реакция гомогенной или протекает на поверхности реактора.

Для цепных процессов мы применяли методику, разработанную в [10], с помощью которой было доказано, что реакция радикала IO с NO протекает в объеме, а реакции радикала IO с CO, диметилсульфидом и сероводородом являются в условиях нашего эксперимента гетерогенными [11–13]. При этом константы скорости и гомогенной, и гетерогенных реакций уменьшались с ростом температуры.

При исследовании бимолекулярных процессов для того, чтобы выяснить, является ли изучаемая реакция полностью гомогенной или протекает на поверхности, мы использовали методику,

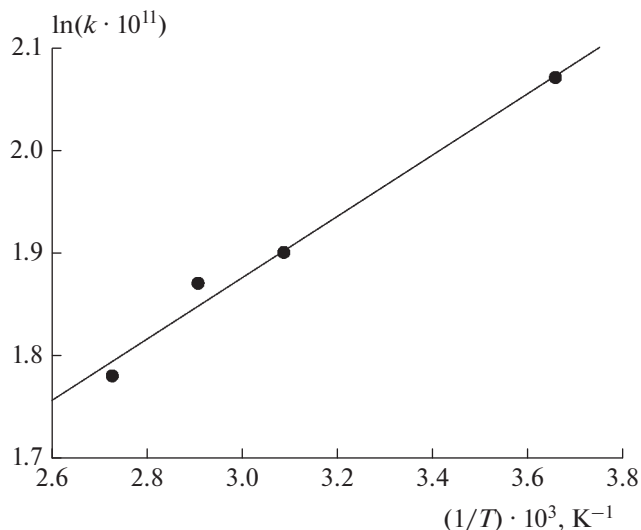


Рис. 3. Зависимость скорости реакции атомов хлора с сероводородом от температуры в диапазоне температур 273–366 К.

предложенную в работе [14]. С ее помощью мы показали, что реакции атомов йода с озоном, реакции атомов хлора с CF_3I , $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ и CH_3Br являются гомогенными [15, 16], а реакции атомов хлора с CH_3I и CF_3Br — гетерогенными [17, 18].

Диффузионные процессы переноса (радиальная и аксиальная диффузия) в тех условиях эксперимента, когда времена диффузии реагентов велики по сравнению с временами реакции, приводят к тому, что константа скорости реакции, определяемая в таких условиях ($k_{\text{набл}}$), оказывается заниженной по сравнению с истинной константой скорости (k). Особенно сильно этот эффект проявляется, если измеряемая константа скорости оказывается константой скорости гетерогенного процесса.

В работе [19] распределение концентрации активного реагента (R) в реакции, протекающей в струевых условиях, представлено в виде суммы сходящегося ряда. Показано, что за зоной установления профиля концентрации спад концентрации реагента вдоль реактора описывается одним экспоненциально затухающим множителем:

Таблица 1. Температурная зависимость константы скорости реакции атома хлора с сероводородом

$T, \text{К}$	$1/T, \text{K}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^{11},$ молекула ⁻¹ · см ³ · с ⁻¹	$\ln(k_1 \cdot 10^{11})$
273	3.66	7.9	2.07
323	3.09	6.7	1.90
343	2.9	6.5	1.87
366	2.75	5.9	1.78

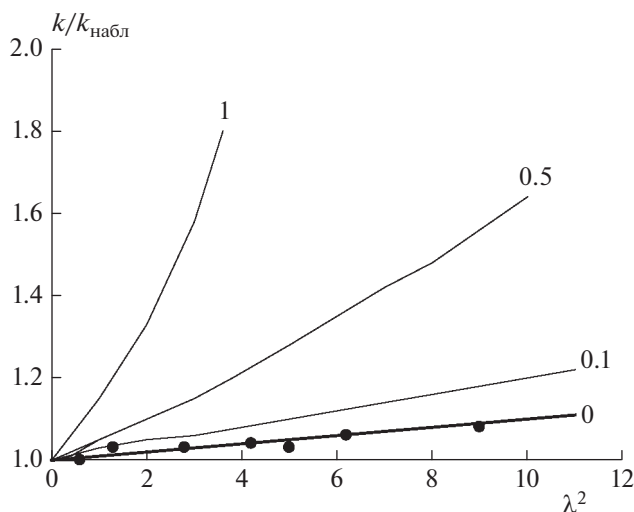


Рис. 4. График теоретической зависимости $k/k_{\text{набл}}$ от λ^2 для случая чисто гомогенной реакции (нижняя кривая), чисто гетерогенной реакции (верхняя кривая) и для случаев, когда отношение $k_{\text{гет}}/(k_{\text{гет}} + k_{\text{гом}}) = 0.1$ и 0.5 . Черные кружки — экспериментальные данные.

$$[R(z)] \approx \exp\left\{-\left(\lambda^2/V\right)(z/r_0)\right\},$$

где $V = 2v_0r_0/D$ (v_0 — линейная скорость потока реагентов, r_0 — радиус реактора, D — коэффициент диффузии), z — координата вдоль пути реакции.

Величина λ^2 связана с характерным временем жизни атомов хлора в реакторе следующим соотношением:

$$\lambda^2 = 2\tau_{\text{эф}}^{-1}r_0^2/D,$$

где $\tau_{\text{эф}}^{-1} = (-v_0 d \ln[R(z)]/dz)$ и определяется непосредственно в эксперименте. В нашем случае $[R(z)] = [Cl_0](z)/[Cl](z)$. Отношение $[Cl_0](z)/[Cl](z)$ пропорционально отношению сигналов резонансной флуоресценции атомов хлора, а dz/v_0 равно времени t [с] контакта реагентов.

Более подробно математические выкладки изложены в работе [14]. С помощью программы, представленной в этой работе, мы рассчитали зависимость $k/k_{\text{эф}}$ от λ^2 для случая, когда параллельно протекают и гомогенная, и гетерогенная реакции. На рис. 4 приведена теоретическая зависимость $k/k_{\text{эф}}$ от λ^2 для случая чисто гомогенной реакции (нижняя кривая), чисто гетерогенной реакции (верхняя кривая) и для случаев, когда отношение $k_{\text{гет}}/(k_{\text{гет}} + k_{\text{гом}}) = 0.1$ и 0.5 .

В качестве значения коэффициента диффузии атома хлора в гелии использовано среднее между приведенными в работах [20] (0.75) и [21] (0.526) значениями.

Опыт, результат которого представлен на рис. 2, проведен в условиях быстрой диффузии к стенке

реактора и как можно меньшей скорости реакции. Мы также провели опыты, используя в качестве разбавителя азот, а также повысив давление в реакторе и концентрацию H_2S , т.е. ухудшая условия диффузии атомов хлора к стенке реактора и увеличивая скорость реакции.

Условия экспериментов, проведенных в диапазоне температур в реакторе 273–366 К, а также значения $\tau_{\text{эф}}^{-1}$, λ^2 и отношения $k/k_{\text{набл}}$ приведены в табл. 2. Значение коэффициента диффузии атома хлора в азоте взято из работы [21].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Константа скорости реакции атома хлора с сероводородом измерялась, начиная с 1978 года, в целом ряде работ, некоторые из которых были проведены в широком интервале температур. Хотя отмечалось, что взаимодействие этих веществ может происходить в основном только в атмосфере Венеры или в вулканических извержениях, но тем не менее эта реакция продолжала привлекать внимание исследователей. Дело в том, что при ее изучении наблюдалось образование колебательно-возбужденных молекул хлористого водорода с инверсией между вторым и первым энергетическими уровнями молекулы HCl , что было детектировано с помощью инфракрасной хемилюминесценции [22, 23]. Возникла возможность применения этой реакции для создания химического лазера.

Значения констант скорости реакции (1) при температуре 298 К, измеренные разными авторами, различаются приблизительно в три раза. Имеются и разногласия по поводу механизма реакции. Одни авторы предполагают, что происходит отрыв атома водорода от молекулы сероводорода и присоединение его к атому хлора, другие склоняются к протеканию реакции через промежуточный комплекс. Существование такого комплекса было предсказано теоретически в работе [24]. Однако в [21] было показано, что варьирование давления в реакторе в широком диапазоне не приводило к изменению измеренной константы скорости реакции (1).

Теоретические исследования данной реакции не привели к согласию с экспериментом. Расчеты по теории переходного состояния, проведенные в работе [25] в предположении прямого отрыва атома водорода от молекулы сероводорода, дали при комнатной температуре величину константы скорости реакции (1) на порядок ниже, чем экспериментально наблюдаемая. В работе [26], напротив, получили в 15 раз завышенную константу скорости данной реакции, предполагая, что она протекает через промежуточный комплекс.

Учитывая, что константа скорости реакции (1), уменьшается при увеличении температуры,

Таблица 2. Зависимость отношения $k_1/k_{1 \text{ набл}}$ от параметра λ^2

T, K	$P, \text{Торр}$	Газ-разбавитель	$k_1 \cdot 10^{11}, \text{молекула}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	λ^2	$k_1/k_{1 \text{ набл}}$
273	0.8	He	7.91	0.6	1
	2.2	He	7.70	5.0	1.03
	1.9	N ₂	7.32	9.0	1.08
	1.2	He	7.67	1.3	1.03
	1.6	He	7.63	2.8	1.03
	1.5	N ₂	7.48	6.2	1.06
	1.9	He	7.60	4.2	1.04
323	0.9	He	6.72	0.7	1.0
	2.0	He	6.55	4.1	1.02
343	0.8	He	6.51	0.67	1.0
	2.0	He	6.30	3.8	1.03
366	1.1	He	5.90	0.8	1.0
	2.0	He	5.30	4.7	1.1

мы могли предположить, что, как и в случае исследованных нами ранее реакций с серосодержащими соединениями, данная реакция протекает на поверхности реактора. Однако опыты, проведенные нами в условиях увеличенного времени диффузии активных центров к поверхности реактора по сравнению с временем реакции, дали практически такое же значение константы скорости реакции (1), как и в условиях более быстрой диффузии и более медленной реакции. Это говорит о том, что гетерогенная реакция на стенке не играет существенной роли.

ВЫВОДЫ

1. В работе обсуждены возможные области, в которых реакция сероводорода с атомами хлора может играть заметную роль.

2. Константа скорости реакции (1) измерена в интервале температур 273–366 К.

3. Нами подтверждено наблюдаемое некоторыми авторами уменьшение значения константы скорости реакции сероводорода с атомом хлора при увеличении температуры.

4. Было показано, что такая зависимость константы скорости реакции от температуры не связана с протеканием ее на поверхности реактора.

5. Полученные нами значения константы скорости реакции (1) близки к значениям, полученным в 2015 году авторами работы [27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hansen M.H., Ingvorsen K., Jorgensen B.B. // *Limn. Oceanogr.* 1978. V. 5. P. 68.
2. Jorgensen B.B. // *Limn. Oceanogr.* 1977. V. 22. P. 814.
3. Kump L.R., Pavlov A., Arthur M.A. // *Geology*. 2005. V. 33. P. 397.
4. Лозбень Е.М., Лебедев А.В., Деминский М.А., Грановский А.А., Потапкин Б.В. // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. № 5. С. 3.
5. Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н. // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 3. С. 80.
6. Ларин И.К. // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 3. С. 85.
7. Finglasson-Pitts B.J., Ezell M.J., Pitts Jr J.N. // *Nature*. 1989. V. 337. P. 241.
8. Buekens A., Huang H. // *J. Hazard. Mater.* 1998. V. 62. P. 1.
9. Behnke W., Zetsch C. // *J. Aerosol Sci.* 1989. V. 20. № 8. P. 1167.
10. Бубен С.Н., Ларин И.К., Мессинева Н.А., Трофимова Е.М. // *Хим. физика*. 1989. Т. 8. С. 1234.
11. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Туркин Л.Е. // *Кинетика и катализ*. 2000. Т. 4. С. 437.
12. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Прончева Н.Г. // *Кинетика и катализ*. 2014. Т. 55. № 3. С. 301.
13. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 10. С. 29; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2010009XI>
14. Orkin V.L., Khamaganov V.G., Larin I.K. // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1993. V. 25. P. 67.
15. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // *Изв. РАН. Энергетика*. 2012. № 3. С. 44.

16. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М. Прончева Н.Г. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 1. С. 11.
17. Ларин И.К. Спасский А.И., Туркин Л.Е. Трофимова Е.М. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 369.
18. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 16;
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19040071I>
19. Гершензон Ю.М., Розенштейн В.Б., Спасский А., Коган А.М. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. С. 624.
20. Hwang C.J., Jiang R.C., Su T.M. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 5095.
21. Cotter E.S.N., Booth N.J., Canosa-Mas C.E. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 402;
<https://doi.org/10.1039/B101434J>
22. Hwang C.J., Su T.M. // J. Chem. Phys. 1987. V. 91. P. 2351.
23. Coombe A.T., Pritt Jr., D. Philipovich // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. P. 345.
24. Dill B. Heydtmann H. // Chem. Phys. 1978. V. 35. P. 161.
25. Wilson C., Hirst D.M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 2831;
<https://doi.org/10.1039/A701664F>
26. Resende S.M., Piego J.R.Ir. // Mol. Phys. 2008. V. 106. P. 841.
27. Gao Y., Alecu I.M., Goumri A., Marshall P. // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 624. P. 83;
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.02.011>