

Том 98, номер 6

ISSN 0044-4537

Июнь 2024



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 98, номер 6, 2024

XX Симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (HighRus-2023)

СПЕКТРОСКОПИЯ И ФИЗИКА АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

- Особенности внутреннего вращения в альдегидах, содержащих четырехчленные циклы
В. А. Батаев, С. С. Стёпин 3
- Исследование невалентных взаимодействий между летучими анестетиками (энфлюран, изофлюран) и диметилловым эфиром. Спектроскопическая демонстрация образования тримеров
К. С. Рутковский, С. М. Меликова 9

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

- Спектрометр миллиметрового диапазона для исследования молекул и слабосвязанных комплексов в сверхзвуковой газовой струе
И. В. Тарабукин, В. А. Панфилов, Д. Г. Пойдашев, Л. А. Сурин 15
- Измерение концентрации синглетного кислорода в окружающей атмосфере
Ю. А. Адаменков, А. А. Калачева, В. А. Шайдулина, М. А. Горбунов 21
- Моделирование переноса излучения в ближнем ИК-диапазоне и определение содержания метана в атмосфере с использованием различных спектроскопических баз данных
Т. Ю. Чеснокова, А. В. Ченцов, К. Г. Грибанов, И. В. Задворных, В. И. Захаров 25
- Параметры линий поглощения молекулы воды в спектральной области 4500–4700 см⁻¹
В. М. Дейчули, Т. М. Петрова, А. М. Солодов, А. А. Солодов, Т. Ю. Чеснокова, А. В. Ченцов 34
- Коэффициенты сдвига линий оксида серы давлением углекислого газа при комнатной температуре: полоса $\nu_1 + \nu_3$
Т. А. Невзорова, А. С. Дударёнок, Н. А. Лаврентьев, А. Д. Быков, Н. Н. Лаврентьева 40
- Интегральные интенсивности основных полос поглощения C₂HD в области 6530–6627 см⁻¹
Д. М. Пластинина, А. С. Липская, Е. Н. Чесноков 46
- Влияние температуры и давления метана на спектральные характеристики полос комбинационного рассеяния *n*-бутана в диапазоне 300–1100 см⁻¹
А. С. Таничев, Д. В. Петров, И. И. Матросов, А. Р. Зарипов 51
- Исследование спектров поглощения изотопологов NNO в области 4200–6500 см⁻¹
Л. Н. Сеница, В. И. Сердюков, Н. М. Емельянов 58

ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

- Чувствительность локализованного поверхностного плазмонного резонанса усеченных наноконусов к показателю преломления среды
А. Е. Рыжикова, Т. И. Шабатина, В. Е. Боченков 66
- Химические транспортные реакции и моделирование поведения различных керамик в токамаке Т-11М с экспериментальным подтверждением на электротехническом фарфоре
Н. Т. Джигайло, В. Б. Лазарев, С. В. Мирнов, А. Н. Щербак 71

Количественная оценка толщины гидратной оболочки молекул моногидрата лактозы в водных растворах

А. И. Князькова, М. С. Снегерева, А. П. Вотинцев, В. В. Николаев, Д. А. Вразнов, Ю. В. Кистенев

87

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Ненуклонные метастабильные возбуждения в ядерной материи и e^- -катализ как кварк-кумулятивный механизм инициирования низкоэнергетических ядерно-химических процессов: феноменология

С. Ф. Тимашев

95

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Особенности кинетически контролируемого кислотно-основного взаимодействия тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфеноксифталоцианина с азотсодержащими органическими основаниями

О. А. Петров, Е. В. Шагалов, А. Н. Киселев, В. Е. Майзлис, И. Г. Абрамов

105

Исследование состояния модифицирующих добавок в железосодержащих цеолитных катализаторах и коксовых отложений, образующихся на них в процессе превращения прямогонного бензина

Л. М. Величина, Е. Ю. Герасимов, А. В. Восмериков

111

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Синтез, структура и каталитические свойства нанокompозитов на основе наночастиц палладия, закиси меди и магнетита, внедренных в nanoцеллюлозную матрицу

Е. Г. Чепайкин, С. И. Помогайло, О. П. Ткаченко, Е. В. Шувалова, Л. М. Кустов, В. Н. Борщ, Е. И. Кнерельман, Д. А. Помогайло

117

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 535.338.41+541.634

ОСОБЕННОСТИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В АЛЬДЕГИДАХ,
СОДЕРЖАЩИХ ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ¹

© 2024 г. В. А. Батаев^а, *, С. С. Степин^а

^аМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: bataevva@my.msu.ru

Поступила в редакцию 26.10.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 11.11.2023 г.

В работе представлены результаты теоретического анализа низкочастотной области колебательного спектра и расчеты в ангармоническом приближении внутреннего вращения модельных молекул, содержащих четырехчленный карбоциклический фрагмент и связанную с ним формильную группу СНО. Рассмотрено влияние особенностей формы поверхности потенциальной энергии и поведения кинематических факторов на величины торсионных частот. Изучена возможность заметной кинематической взаимосвязи между внутренним вращением и другими низкочастотными модами.

Ключевые слова: четырехчленные карбоциклические соединения, альдегиды, внутреннее вращение, ангармоничность молекулярных колебаний, кинематическая взаимосвязь колебаний

DOI: 10.31857/S0044453724060015, EDN: PYQSAJ

Ранее на основе неэмпирических квантово-химических расчетов и анализа колебаний с помощью как гармонической, так и ангармонической моделей было показано, что в некоторых циклических альдегидах внутреннее вращение молекул носит сложный характер из-за связи с другими низкочастотными модами. Исследования показали, что сложная форма самого низкого по частоте торсионного колебания наблюдается у ароматических молекул бензальдегида [1], фурфурола [2] и некоторых пятичленных гетероциклических альдегидов [3]. Позже заметная взаимосвязь вращения формильной (СНО) группы с другими низкочастотными колебаниями была установлена нами для альдегидов, содержащих насыщенное циклобутановое [4] и ненасыщенное циклопропеновое [5] кольца. При этом для молекул, в которых формильная группа находится в разных положениях циклопропенового кольца (при двойной связи и в α -положении) и по-разному расположена относительно его плоскости, эта взаимосвязь была разной [5]. В представленной статье сделана попытка изучить зависимость формы низкочастотного колебания, которое традиционно относится к внутреннему вращению, от ориентации формильной группы в молекулах, содержащих ненасыщенное циклобутановое кольцо.

Объектами исследования выбраны молекулы циклобутен-1-карбальдегида (cyclobut-1-ene-1-carbaldehyde, СВ1СА) и циклобутен-2-карбальдегида (cyclobut-2-ene-1-carbaldehyde, СВ2СА) (см. рис. 1). Какие-либо данные о строении и колебательных спектрах этих молекул в литературе отсутствуют, лишь в нескольких статьях обсуждаются особенности раскрытия цикла в СВ2СА [6, 7].

В нашем исследовании эти молекулы выступают как модельные соединения и имеют принципиально важное отличие. В молекуле СВ1СА карбонильный атом углерода (атом углерода СНО-группы) лежит почти в плоскости кольца (как в ароматических альдегидах, например: в бензальдегиде или фурфуроле), а в молекуле СВ2СА – существенно выходит из плоскости кольца (как в насыщенных карбоциклических соединениях, например циклобутанкарбальдегиде).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного комплекса Molpro [8]. Расчетным методом квантовой химии в работе выбрана теория возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) в трехэкспонентном базисном наборе, дополненном поляризационными функциями на всех атомах, cc-pVTZ. Такое сочетание метод-базис обычно дает вполне надежные оценки равновесных геометрических параметров,

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

вращательных постоянных, барьеров конформационных переходов и колебательных частот средних по размеру органических молекул.

Для обеих исследуемых молекул найдены все их конформеры, переходящие друг в друга путем поворота формильной группы. Для каждого конформера рассчитаны колебательные частоты в гармоническом приближении и выявлены низкочастотные колебания, способные смешиваться с внутренним вращением в более строгих приближениях.

По координатам внутреннего вращения и связанного с ним низкочастотного колебания построены одно (1D) и двумерные (2D) сечения полной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы. Эти сечения использованы для решения вариационным методом серии квантово-механических колебательных ангармонических задач, в которых взаимосвязь колебательных движений явно не учитывалась (1D) или учитывалась явным образом (2D). Общая методика решения таких колебательных задач описана в работах [9–11].

В общем виде гамильтониан 2D уравнения Шрёдингера выглядит следующим образом

$$H(\tau, \chi) = -\frac{\partial}{\partial \tau} B_{\tau\tau}(\tau, \chi) \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\partial}{\partial \chi} B_{\chi\chi}(\tau, \chi) \frac{\partial}{\partial \chi} - \frac{\partial}{\partial \tau} B_{\tau\chi}(\tau, \chi) \frac{\partial}{\partial \chi} - \frac{\partial}{\partial \chi} B_{\chi\tau}(\tau, \chi) \frac{\partial}{\partial \tau} + V(\tau, \chi).$$

Здесь τ – координата внутреннего вращения, χ – координата связанного с внутренним вращением низкочастотного колебания, $B(\tau, \chi)$ – симметричная матрица кинематических параметров, а $V(\tau, \chi)$ – потенциальная функция (сечение ППЭ по координатам τ и χ).

1D-задачи мы решали с помощью стандартного подхода моделирования внутреннего вращения, выбирая разумным образом для каждого колебания волчок, остов и ось вращения. Гамильтониан в 1D-случаях выглядит так:

$$\hat{H}(\varphi) = -\frac{d}{d\varphi} F(\varphi) \frac{d}{d\varphi} + V(\varphi).$$

Здесь координата φ принимает значения τ и χ , $F(\varphi)$ – функция кинематических параметров (соответствует $B(\tau, \chi)$ в 2D случае), $V(\varphi)$ – одномерное сечение ППЭ по координате φ (в случае $\varphi = \tau$ это потенциальная функция внутреннего вращения).

После построения сечений ППЭ для системы опорных точек функции F , B и V аппроксимировали гармоническими функциями. Полученные выражения подставляли в приведенные выше гамильтонианы, уравнения Шрёдингера решали вариационным методом в мультипликативных

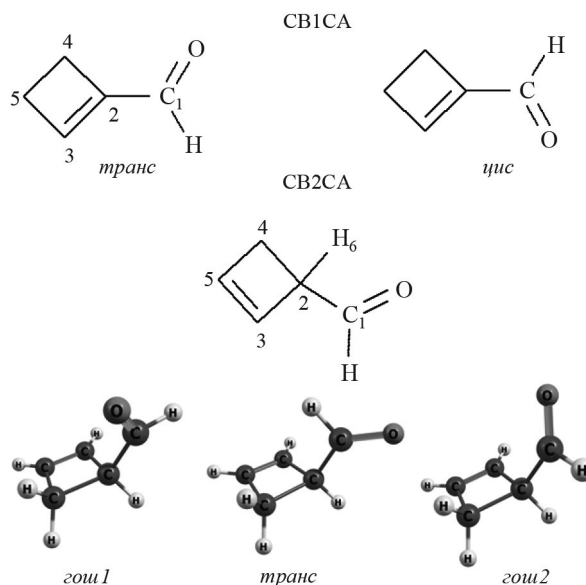


Рис. 1. Нумерация атомов и конформеры молекул CB1CA и CB2CA.

базисах тригонометрических функций с помощью программ Torsio [12], Vib2D [13] и Vib3D, разработанных А. В. Абраменковым.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геометрическое строение молекул и потенциалы внутреннего вращения

Наши расчеты показывают, что молекула CB1CA существует в виде двух конформеров *цис* и *транс*, имеющих плоскость симметрии, проходящую через все тяжелые атомы молекулы. Разность энергий конформеров $\Delta E = 733 \text{ см}^{-1}$ (*транс*-конформер лежит ниже по энергии), а высота барьера внутреннего вращения V_i (*транс*→*цис*) = 2611 см^{-1} (см. рис. 2).

На ППЭ молекулы CB2CA имеется три различных минимума, отвечающие разным конформерам, ни один из которых не имеет плоскости симметрии. Циклобутеновое кольцо сохраняет почти плоское строение, а связь C_2C_1 выходит из плоскости кольца на $\approx 55^\circ$ для *гош*-конформеров и $\approx 60^\circ$ для *транс*-конформера. В этом молекула CB2CA сходна по строению с молекулой циклобутанкарбальдегида [4]: ее сечение ППЭ по торсионной координате можно представить как искаженное из-за потери симметрии сечение ППЭ молекулы циклобутанкарбальдегида, если учесть, что почти плоское кольцо CB2CA не увеличивает число конформеров молекулы за счет инверсии. Для молекулы CB2CA наши расчеты предсказывают существование трех

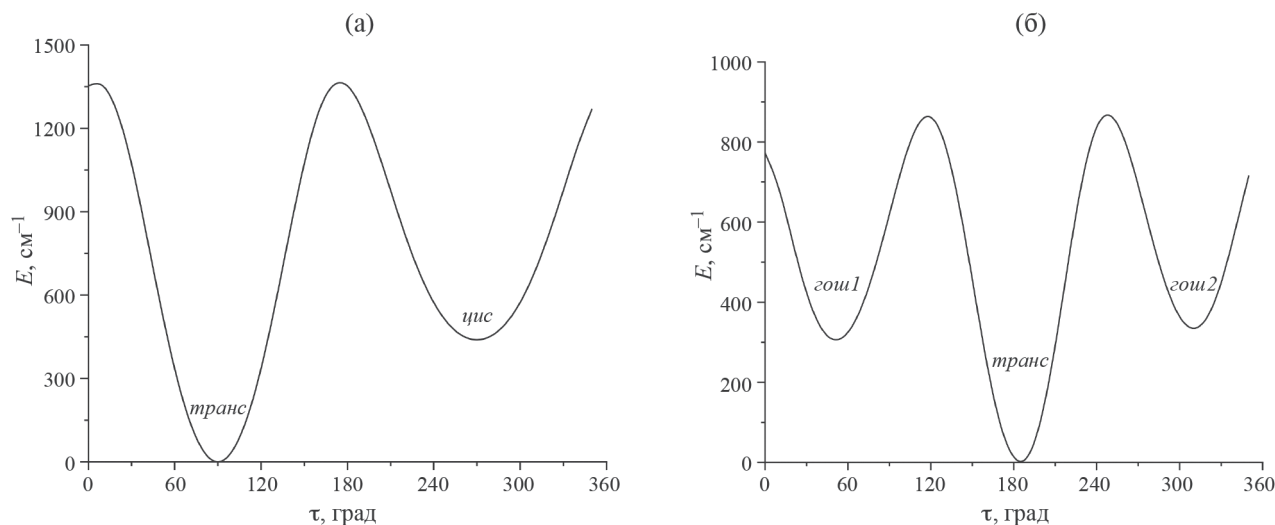


Рис. 2. Потенциальные функции внутреннего вращения молекул CB1CA и CB2CA (MP2/cc-pVTZ).

конформеров: *транс*, в котором связь CO почти заслоняет связь C₂H ($\angle \text{OC}_1\text{C}_2\text{H} = 4.9^\circ$), и двух *гош*-конформеров, в которых связь CO почти заслоняет неэквивалентные связи C₂C₃ и C₂C₄. Один из них мы обозначим *гош1* ($\angle \text{OC}_1\text{C}_2\text{H} = -127.2^\circ$), а второй – *гош2* ($\angle \text{OC}_1\text{C}_2\text{H} = 130.0^\circ$). *Транс*-конформер имеет самую низкую энергию; относительные энергии *гош*-конформеров следующие: $\Delta E(\text{гош1}) = 314 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta E(\text{гош2}) = 342 \text{ см}^{-1}$. Барьеры внутреннего вращения составляют $V_1(\text{транс} \rightarrow \text{гош1}) = 893 \text{ см}^{-1}$ и $V_1(\text{транс} \rightarrow \text{гош2}) = 900 \text{ см}^{-1}$.

Гармонические колебательные частоты

Для всех конформеров исследуемых молекул были рассчитаны гармонические частоты. Нас интересовала только низкочастотная область спектра. Первые три низкочастотных колебания для всех молекул приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что низкочастотное колебание, которое традиционно относят к внутреннему

вращению, может смешиваться с ближайшим колебанием той же симметрии (A''), т.е. с неплоским деформационным колебанием СНО-группы.

Ангармонические модели колебаний

Для оценки необходимости учета сложного характера движения мы рассмотрели 1D- и 2D-ангармонические модели. Для этого были построены сечения ППЭ по координатам внутреннего вращения и деформационного колебания СНО-группы. Координатами внутреннего вращения были выбраны для CB1CA $\tau = \angle \text{OC}_1\text{C}_2\text{C}_3$ и χ угол поворота формильной группы относительно оси XC₂ (где X – фиктивный атом, лежащий в плоскости C₃C₂C₄ так, что прямая XC₂ перпендикулярна связи C₁C₂). Для молекулы CB2CA координатами выступали $\tau = \angle \text{OC}_1\text{C}_2\text{C}_6$ и χ – угол поворота формильной группы относительно оси XC₂ (здесь X – фиктивный атом, лежащий на прямой, проходящей через атом C₂ и перпендикулярной

Таблица 1. Волновые числа колебаний низкочастотной области спектра молекул CB1CA и CB2CA, рассчитанные в гармоническом приближении (см⁻¹)

Отнесение	CB1CA		CB2CA		
	<i>транс</i>	<i>цис</i>	<i>транс</i>	<i>гош1</i>	<i>гош2</i>
СНО неплоское деф. (A'')	242	203	355	259	261
СНО плоское деф. (A')	181	199	155	191	173
Торсионное (A'')	123	115	85	83	92

Примечания: Приведенное в таблице отнесение выполнено условно из-за сложных форм колебаний. Указание непригодного представления точечной группы симметрии C₅ для колебаний строго верно только для молекулы CB1CA. Для CB2CA такое отнесение является приближенным (точечная группа молекулы C₁).

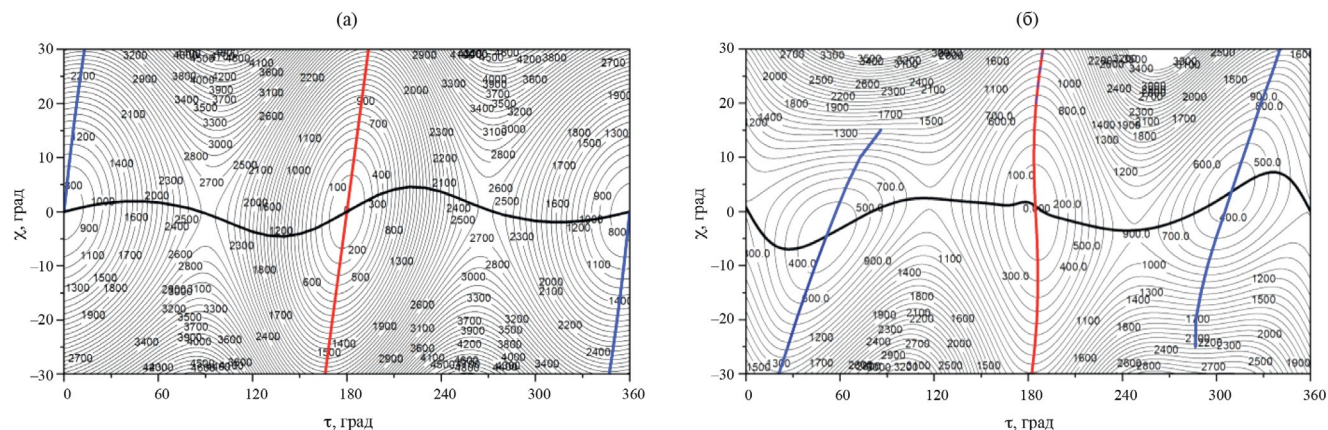


Рис. 3. Карты 2D-сечений ППЭ молекул СВ1СА и СВ2СА. Энергии приведены в см^{-1} .

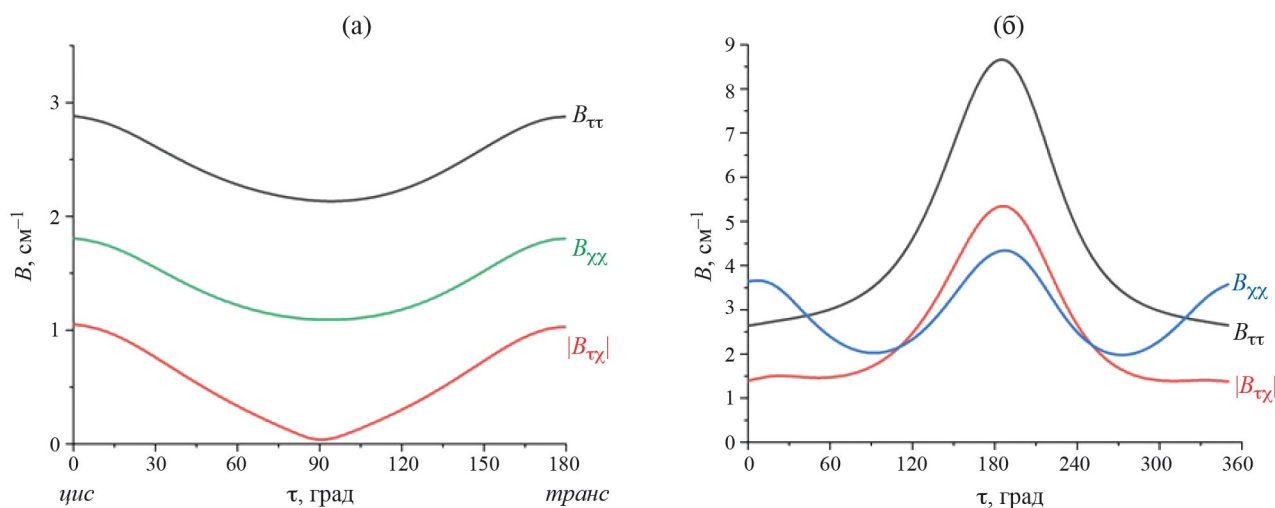


Рис. 4. Зависимости кинематических факторов от угла внутреннего вращения.

плоскости $\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_4$). Карты 2D сечений ППЭ приведены на рис. 3.

На картах 2D сечений одномерные пути минимальной энергии представлены жирными линиями. Видно, что для молекулы СВ1СА два рассматриваемых движения связаны между собой, но не сильно. Кривизна одномерных путей вблизи минимумов ППЭ отвечает естественной релаксации геометрических параметров, связанной в том числе с понижением симметрии системы. Взаимосвязь двух движений в молекуле СВ2СА выражена более ярко. Особенно это заметно в окрестностях ям обоих *gash*-конформеров и выражается в большей кривизне путей и отклонениях их как от вертикального, так и горизонтального направлений. На некотором удалении от минимума каждого *gash*-конформера при движении по координате χ молекула СВ2СА в результате оптимизации геометрических параметров перескакивает в область

соседнего конформера (однако это происходит при энергиях выше 1500 см^{-1} и в нашем исследовании не учитывается).

Для анализа взаимосвязи молекулярных движений следует рассмотреть также изменение кинематических факторов. Для колебательной задачи хорошее разделение движений вдоль двух координат возможно лишь в случае, если матрица кинематических параметров $V(\tau, \chi)$ практически диагональна хотя бы в окрестностях точек ППЭ, отвечающих равновесным геометрическим конфигурациям.

На рис. 4 показано, как меняются величины $V(\tau, \chi)$ при движении вдоль пути минимальной энергии, отвечающему внутреннему вращению, т.е. зависимость от τ . Из рисунка видно, что для молекулы СВ1СА во всей области изменения τ модуль перекрестного члена $|B_{\tau\chi}|$, отвечающего за взаимосвязь движений, всегда заметно меньше $B_{\tau\tau}$

Таблица 2. Волновые числа (см^{-1}) торсионных переходов молекул СВ1СА и СВ2СА

Отнесение	СВ1СА				СВ2СА					
	транс		цис		транс		гош1		гош2	
	1D	2D	1D	2D	1D	2D	1D	2D	1D	2D
0→1	151	156	114	104	112	82	84	90	89	94
0→2	301	310	226	207	222	164	165	177	174	183
0→3	448	461	338	—	328	247	244	262	256	264

и $B_{\chi\chi}$. Однако $|B_{\tau\chi}|$ принимает максимальные значения при равновесных геометрических параметрах и минимальное — вблизи точки, отвечающей барьеру внутреннего вращения.

Для *гош*-конформеров молекулы СВ2СА величины $B(\tau, \chi)$ близки к полученным для обоих конформеров молекулы СВ1СА. Однако для *транс*-конформера СВ2СА $B_{\chi\chi} < |B_{\tau\chi}| < B_{\tau\tau}$, что свидетельствует о сильной кинематической взаимосвязи движений в *транс*-конформере.

Таким образом, анализируя форму 2D-сечений ППЭ и поведение кинематических факторов обеих молекул, можно предположить, что внутреннее вращение может быть взаимосвязано с деформационным низкочастотным колебанием по-разному в зависимости рассматриваемого конформера. Основные причины, которые обеспечивают взаимосвязь сложную форму торсионного движения:

цис- и *транс*-СВ1СА: форма ППЭ и поведение кинематических факторов;

*гош*1- и *гош*2-СВ2СА: форма ППЭ;

транс- СВ2СА: поведение кинематических факторов.

Представленные выводы не противоречат проделанному анализу формы 2D колебательных волновых функций (из-за большого объема графического материала мы их в статье не приводим).

Также хорошим способом диагностики колебательной взаимосвязи служит сравнение энергий торсионных переходов, рассчитанных в 1D и 2D приближениях. Численные данные для такого сравнения представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что во всех случаях результаты, полученные в приближениях разной размерности, отличаются, что может быть объяснено указанными выше причинами и несколько разным качеством аппроксимации функций V, B, F . Последний фактор незначителен — мы старались свести его к минимуму, повышая точность аппроксимаций. Отметим, что *a priori* нельзя легко предсказать направление изменения энергий переходов.

Обратим внимание на *транс*-конформер, в котором наблюдается максимальное различие в энер-

гиях — 30 см^{-1} . При этом гармоническое приближение (85 см^{-1}) и 2D (82 см^{-1}) дают близкие результаты, но сильно отличающиеся от 1D расчета (112 см^{-1}). Наш анализ показывает, что это результат сложного характера колебания, обусловленного особенностями оператора кинетической энергии.

ВЫВОДЫ

В работе сделана попытка анализа формы низкочастотных колебаний двух модельных молекулярных систем, отличающихся ориентацией ротора (формильной группы), что могло сказаться на разном поведении и величинах кинематических факторов. С точки зрения методики дальнейшего исследования идеальная картина отвечала бы ситуации, в которой в разных молекулах или разных конформерах одной и той же молекулы доминировал какой-то один из механизмов колебательной взаимосвязи (форма ППЭ или поведение кинематических факторов). Однако картина получилась смешанная, и только в *транс*-конформере СВ2СА мы можем диагностировать сильную взаимосвязь колебаний именно за счет поведения кинематических факторов. Но даже в остальных случаях представленные результаты указывают на необходимость если не полного расчета, то, как минимум, качественных оценок степени колебательной взаимосвязи в исследуемых и близких к ним по геометрическому строению молекулах.

Работа выполнена на средства гранта РФФИ RRF 22-23-00463 (<https://rscf.ru/project/22-23-00463/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Godunov I.A., Bataev V.A., Abramnikov A.V., Pupyshv V.I. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 44. P. 10159. DOI 10.1021/jp509602s.
- Bataev V.A., Abramnikov A.V., Godunov I.A. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2020. V. 255. P. 107205. DOI 10.1016/j.jqsrt.2020.107205
- Bataev V.A., Pupyshv V.I., Godunov I.A. // Spectrochim. Acta A. 2016. V. 161. P. 155. DOI 10.1016/j.saa.2016.02.029

4. *Bataev V.A., Styopin S.S.* // *Comput. Theor. Chem.* 2023. V. 1220. P. 113994.
DOI 10.1016/j.comptc.2022.113994
5. *Bataev V.A., Styopin S.S.* // *Mendeleev Commun.* 2023. V. 33. № 3. P. 416.
DOI 10.1016/j.mencom.2023.04.037
6. *Morales-Bayuelo A., Pan S., Caballero J., Chatteraj P.K.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. № 35. P. 23104.
DOI 10.1039/C5CP02647D
7. *Larrañaga O., de Cózar A.* // *ChemPhysChem.* 2020. V. 21. № 16. P. 1805.
DOI 10.1002/cphc.202000451
8. *Werner H.J., Knowles P.J., Knizia G. et al.* MOLPRO, version 2010.1. A Package of Ab Initio Programs. <http://www.molpro.net>
9. *Harthcock M.A., Laane J.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1982. V. 91. № 2. P. 300.
DOI 10.1016/0022-2852(82)90147-3
10. *Harthcock M.A., Laane J.* // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. № 20. P. 4231.
DOI 10.1021/j100266a017
11. *Lewis J.D., Malloy T.B., Chao T.H., Laane J.* // *J. Mol. Struct.* 1972. V. 12. № 3. P. 427.
DOI 10.1016/0022-2860(72)87050-9
12. *Абраменков А.В.* // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. № 6. С. 1048 [*Abramenkov A.V.* // *Rus. J. Phys. Chem.* 1995. V. 69. № 6. P. 948.]
13. *Bataev V.A., Pupyshv V.I., Abramenkov A.V., Godunov I.A.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2000. V. 74. P. S279.

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 535.34

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ
ЛЕТУЧИМИ АНЕСТЕТИКАМИ (ЭНФЛЮРАН, ИЗОФЛЮРАН)
И ДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ
ДЕМОНСТРАЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИМЕРОВ¹

© 2024 г. К. С. Рутковский^{a, *}, С. М. Меликова^a

^aСанкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: k.rutkovsky@spbu.ru

Поступила в редакцию 31.10.2023 г.

После доработки 31.10.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

Методом криоспектроскопии исследованы ИК-спектры растворов смесей летучих анестетиков (энфлюран, изофлюран) и диметилового эфира в интервале температур 120–160 К. Обнаружено образование комплексов – димеров, а при высоких концентрациях – тримеров. Результаты квантово-химических расчетов находятся в качественном соответствии с данными измерений.

Ключевые слова: летучие анестетики, криоспектроскопия, водородная связь, димеры, тримеры

DOI: 10.31857/S0044453724060024, **EDN:** PYOFKN

ВВЕДЕНИЕ

Многие летучие углеводороды и эфиры обнаруживают сильные анальгезирующие и анестетические эффекты. Некоторые из них находят применение в современной инвазивной хирургии. В частности, это изомеры энфлюран ($\text{CHFCl}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CHF}_2$) и изофлюран ($\text{CF}_3-\text{CHCl}-\text{O}-\text{CHF}_2$). Характерной особенностью данных галогенсодержащих эфиров является наличие двух СН-групп, которые в определенных условиях могут выступать в роли слабых СН-доноров при взаимодействиях с молекулами-мишенями (таргетами) обладающими свойствами акцепторов [1–5]. Одним из простейших акцепторов, моделирующих обратимый характер анестетического эффекта, является диметиловый эфир (ДМЭ). Его характерной особенностью является наличие атома кислорода с неподеленной электронной парой. В данной работе основное внимание уделено исследованию невалентных взаимодействий между этими изомерами и ДМЭ. Для обнаружения слабых комплексов применен метод криоспектроскопии. Измерения проведены в криорастворах в сжиженном криптоне (Kr), при температурах $T \sim 120\text{--}160\text{ К}$, в диапазоне $\sim 800\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с использованием фурье-ИК-спектрометра Nicolet-6700 с разрешением 0.5 см^{-1} . Основная информация получена по полосам СН валентных колебаний изомеров ($\sim 3100\text{--}2800\text{ см}^{-1}$)

и области CD-валентных колебаний ДМЭ ($\sim 2200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$), где образование комплексов приводило к заметным изменениям спектроскопических параметров полос донора и акцептора.

В дополнение к спектроскопическим измерениям проведен ряд квантово-химических расчетов по поиску стабильных конформеров и комплексов. Результаты получены во втором порядке теории возмущений MP2 с использованием базисных наборов Попла, включающих поляризационные и диффузные функции. Конечный уровень расчетов (MP2/6-311++G(df, pd) определялся наличием компьютерных ресурсов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для рассматриваемых изомеров характерно разнообразие возможных структур-конформеров. Конформационный анализ как для энфлюрана, так и для изофлюрана был проведен ранее [4,5]. Из него следует, что при температурах данного эксперимента ИК-спектр исследуемых анестетиков в основном определяется наиболее устойчивыми конформерами энфлюран-а (enflurane) и изофлюран-а (isoflurane), представленными на рис. 1а, б. Для этих конформеров характерно наличие двух, противоположно ориентированных групп СН, потенциально являющихся слабыми донорами протона при образовании водородной связи (ВС).

Регистрация ИК-спектров проводилась на фурье-ИК-спектрометре Nicolet-6700 с разрешением

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

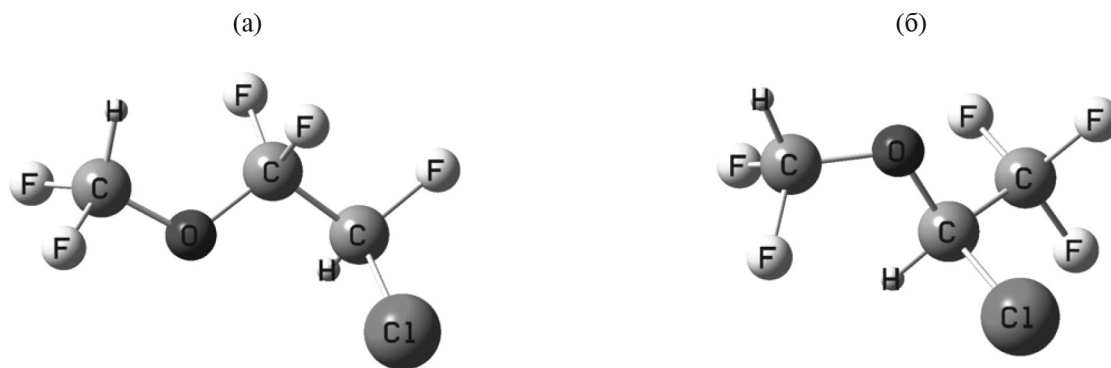


Рис. 1. Структуры изомеров: а – энфлюран, б – изофлюран.

0.5 см^{-1} . Для исследования криоразтворов использовался самодельный оптический криостат, охлаждаемый дозированием жидкого азота. Температура измерялась как по давлению паров над жидким криптоном, так и с помощью термопары, вмонтированной в тело кюветы. Оптическая длина низкотемпературной жидкостной кюветы составляла 1 см. Эффект перекрывания полос СН валентных колебаний анестетика и мишени устранялся за счет использования полностью дейтерированной формы ДМЭ (CD_3)₂O). Концентрации анестетиков и ДМЭ в сжиженном Кг варьировались в широких пределах ($\sim 10^{-5}$ – 10^{-3} мол. доли). Обнаружение признаков образования комплексов (димеры, тримеры) проводилось в процессе температурных измерений ($T \sim 120$ – 160 К) в смесях, с варьируемым содержанием ДМЭ.

Расчеты равновесной геометрии, энергии взаимодействия, гармонических частот и термодинамических параметров проведены с помощью пакета GAUSSIAN16 Rev. A.03 [6]. Результаты получены с использованием доступных компьютерных ресурсов, в приближении второго порядка теории возмущений Møller–Plesset (MP2) [7] с базисным набором Попла, включающим поляризационные и диффузные функции: 6-311++G(df, pd). Результаты скорректированы на неполноту базиса (BSSE) по имплементированной в пакет общепринятой методике [8,9]. Найденные структуры комплексов имели все положительные (вещественные) волновые числа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты для изофлюрана с ДМЭ были получены ранее [10]. При десятикратном избытке ДМЭ в спектре обнаружено появление новых, интенсивных полос, которые отнесены к комплексам-тримерам, с двумя донорными группами СН изофлюрана взаимодействующими с парой

акцепторов – ДМЭ. Экспериментальные наблюдения подтверждены расчетами.

В случае другого изомера, а именно энфлюрана, изменения в спектре в смеси с ДМЭ представлены на рис. 2. Выделение полос комплексов проведено по стандартной методике путем вычитания из спектра смеси полос мономеров (энфлюрана и ДМЭ) с оптимальным подбором их интенсивностей. При образовании димеров наиболее заметные изменения ожидаются на той полосе валентного колебания СН, атом водорода которого непосредственно участвует в образовании ВС с акцептором-кислородом ДМЭ. Естественно полагать, что для другой полосы СН с неактивным атомом Н спектроскопические изменения будут минимальными. При образовании двух типов димеров с участием атома Н либо группы F_2CH либо ClFCH , имеющих сопоставимую концентрацию, в принципе возможно наблюдение до четырех новых полос. Наконец, в условиях сильного избытка тримеров, в области полос валентных колебаний СН энфлюрана, должна регистрироваться лишь пара новых, интенсивных полос.

Из рис. 2 (а, б), отображающих результат для равных концентраций энфлюрана и ДМЭ, следует, что низкочастотная полоса, принадлежащая колебанию СН-группы FCICH демонстрирует значительное увеличение интенсивности и незначительный частотный сдвиг по отношению к полосе мономера. Две относительно слабые высокочастотные полосы можно отнести к колебаниям СН-группы FFCH отмеченных выше двух типов димеров, а именно с $\text{BC FCICH}\dots\text{O}$ и $\text{FFCH}\dots\text{O}$ соответственно. Отсутствие четвертой полосы можно связать с малой интенсивностью полосы СН-группы FCICH , не участвующей в образовании ВС. При повышении температуры интенсивность полос комплекса уменьшается в пользу увеличения интенсивности полос мономера.

При значительном превышении концентрации ДМЭ над энфлюраном – рис. 2в, г – регистри-

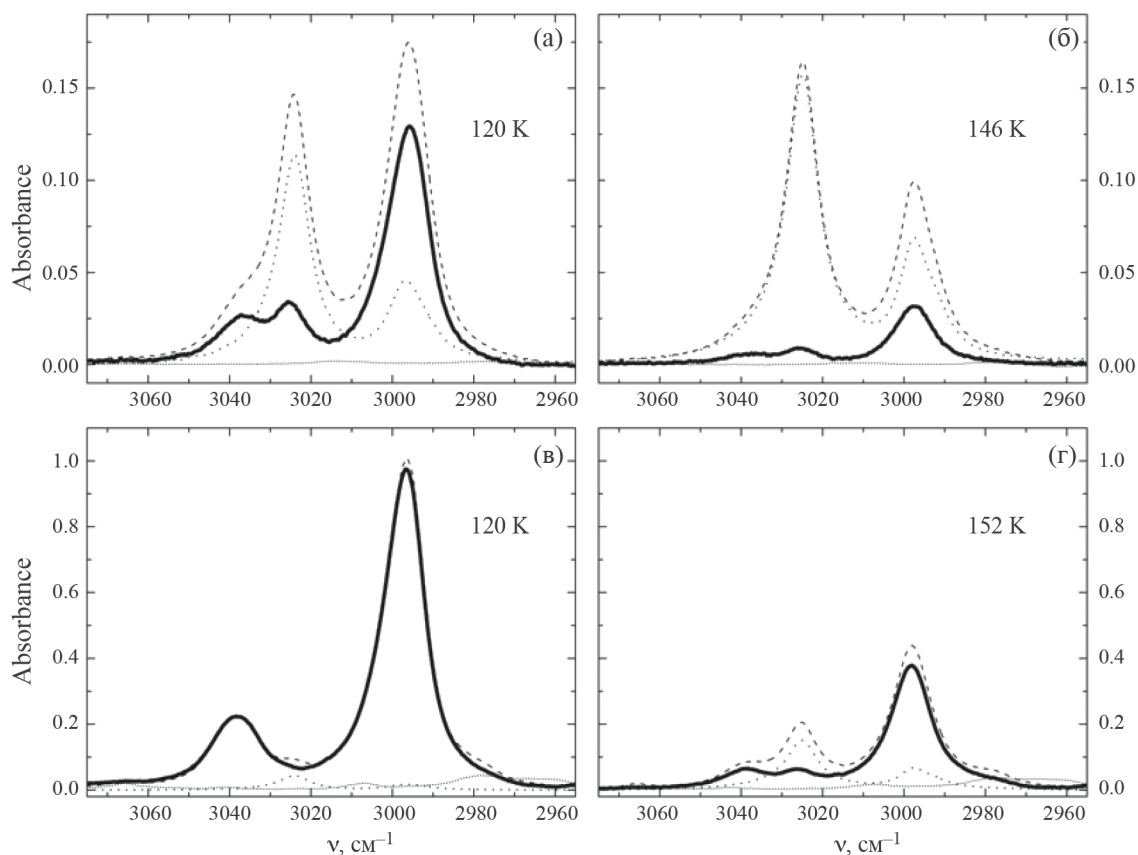


Рис. 2. ИК-спектры смесей энфлюрана и ДМЭ в сжиженном криптоне; а, б – энфлюран $\sim 5 \times 10^{-5}$ мол.доли, ДМЭ $\sim 5 \times 10^{-5}$ мол.доли; в, г – энфлюран $\sim 5 \times 10^{-5}$ мол.доли, ДМЭ $\sim 5 \times 10^{-4}$ мол.доли. Штриховая линия – смесь, пунктирные линии – мономеры (энфлюран, ДМЭ – короткий пунктир), сплошная толстая линия – комплекс.

руются только две интенсивные полосы, которые можно отнести к двум колебаниям СН-групп FC1CH и FFCH, атомы Н которых участвуют в образовании тримеров. При повышении температуры, качественно картина приближается к случаю с небольшой концентрацией ДМЭ. Необходимо отметить, что наблюдаемые температурные изменения в спектре смесей носили обратимый характер. Полосы валентных колебаний CD диметилового эфира испытывали небольшой высокочастотный сдвиг, что типично для комплексов с ВС [10,11]. Этот эффект практически не зависел от типа образуемого комплекса и детально не рассматривался.

Рисунок 3 отображает результат фитирования полос комплексов для разных концентраций ДМЭ при 120 К, позволяющий оценить как относительную интенсивность высокочастотной и низкочастотной компонент, так и частоту максимума этих полос. Результаты приведены на рис. 3.

На рис. 4 представлены оптимизированные структуры двух димеров D_1 , D_2 и тримера, соответствующие реальным минимумам на поверхности потенциальной энергии (PES). В качестве

обозначений димеров энфлюрана с ДМЭ предложены: D_1 для комплекса с ВС типа FC1CH...ДМЭ и D_2 с ВС типа F₂CH...ДМЭ соответственно. В таблице 1 представлены некоторые параметры найденных комплексов. Из расчета (MP2/6-311++G(df, pd)) следует, что первый димер несколько прочнее второго (соответственно, -4.95 ккал/моль и -4.55 ккал/моль – с CP2-коррекцией). Тример почти в 2 раза прочнее (-9.41 ккал/моль). Максимальный рост интенсивности почти в 6 раз предсказывается для полосы ν_2 при образовании димера D_1 и тримера. В тоже время, интенсивность полосы ν_1 практически не меняется. Оба результата находят в соответствии с экспериментальными наблюдениями.

Изменения в положении полос воспроизводятся гораздо хуже. Так, если в случае полосы ν_1 можно принять, по крайней мере, качественное соответствие между расчетом и измерениями, то полоса ν_2 согласно расчету, должна сдвигаться в синюю сторону, в эксперименте сдвиг минимален и практически отсутствует. Такое несоответствие не удивительно и может быть объяснено отсутствием

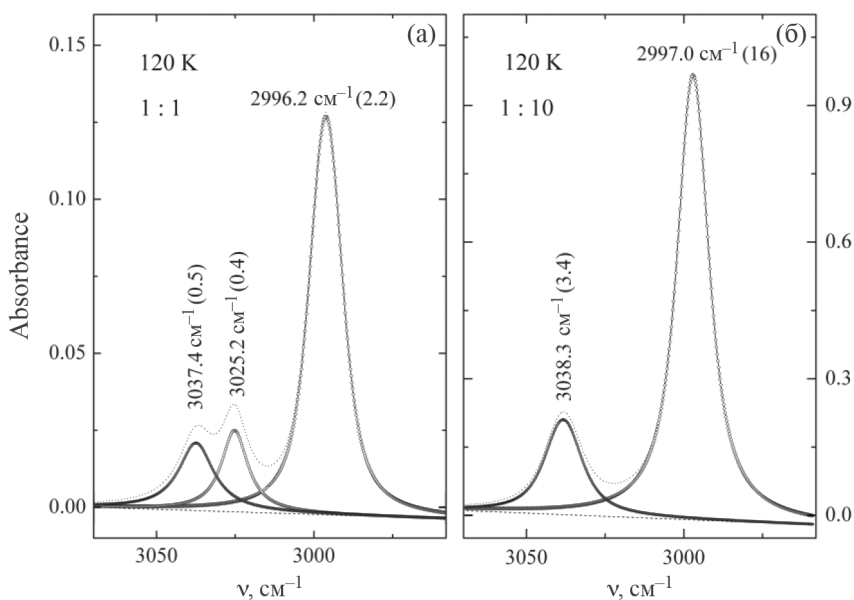


Рис. 3. Результат фитирования полос комплекса. Указаны волновые числа максимумов, в скобках — площади полос; а — равные концентрации энфлурана и ДМЭ, б — ДМЭ в 10 раз больше.

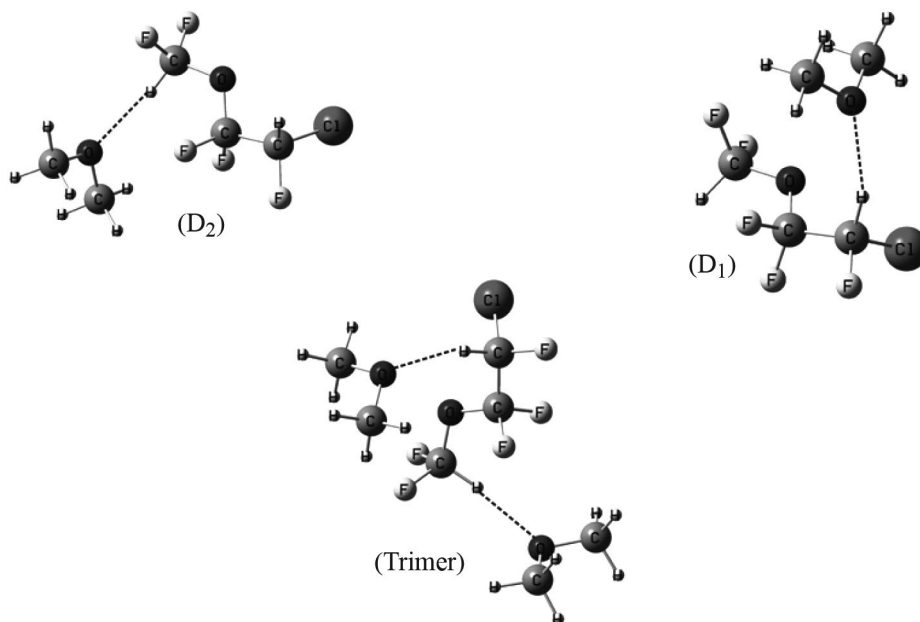


Рис. 4. Предсказанные структуры димеров (D_1 , D_2) и тримера.

учета ангармонических эффектов в гармоническом приближении, а также влиянием растворителя (жидкий криптон), уменьшающим величину синего сдвига [12]. При сильном превышении концентрации ДМЭ в спектре наблюдаются только две интенсивные полосы, которые в основном определяются тримерами. Содержание димеров при этом

невелико и практически не влияет на вид наблюдаемого спектра.

Из анализа интенсивностей можно предположить, что при отношении $\sim 1:1$ наблюдается образование двух типов димеров с преобладанием D_1 , у которого ожидается сильно растет интенсивность

Таблица 1. Рассчитанные энергетические и спектроскопические параметры энфлюрана и его комплексов с ДМЭ (MP2/6-311++G(df, pd))

Соединение	$-\Delta E_e^{CP}$ ккал/моль	$r_1(\text{CH})$ Å	ν_1 см ⁻¹	A_1 км/моль	$r_2(\text{CH})$ Å	ν_2 см ⁻¹	A_2 км/моль
Мономер	–	1.0904	3172.7	13.6	1.0905	3161.7	5.4
Димер D ₁	4.95	1.0904	3172.5	14.8	1.0905	3167.4	30.5
Димер D ₂	4.55	1.0907	3177.1	14.5	1.0904	3162.7	5.4
Тример	9.41	1.0906	3177.3	13.8	1.0905	3167.1	30.3

Обозначения: ΔE_e^{CP} – энергия (абсолютное значение) образования комплекса, с коррекцией на неполноту базиса (BSSE); $r_1(\text{CH})$, ν_1 и A_1 – длина связи CH, волновое число и интенсивность полосы валентного колебания CH-группы F₂CH энфлюрана соответственно; $r_2(\text{CH})$, ν_2 и A_2 – то же для группы FC1CH.

низкочастотной полосы CH. Две высокочастотные компоненты принадлежат – одна димеру D₁, а другая димеру D₂. Как в эксперименте, так и в расчете они имеют сравнимые интенсивности. Отсутствие низкочастотной компоненты у димера D₂ можно объяснить его невысокой по расчету интенсивностью. Значительное повышение концентрации мишени ДМЭ (1:10) сопровождается сильным увеличением интенсивности полос комплекса, особенно заметной на низкочастотной полосе CH, и небольшим высокочастотным сдвигом. Показательно, что спектр упрощается, а именно регистрируется лишь одна полоса в высокочастотной области, а не две как при сравнимых концентрациях анестетика и мишени. По расчету такой результат соответствует спектру тримера. При повышении температуры, по мере разрушения тримеров, спектр становится похожим на случай 1:1.

Приведенную выше интерпретацию экспериментальных результатов можно подкрепить, проведя термодинамическую оценку относительных концентраций димеров и тримера. Расчетные значения стандартной свободной энергии Гиббса для димеров D₁, D₂ и тримера, взятые из выходных файлов программы GAUSSIAN, использовались для оценок константы равновесия [13, 14]:

$$K_i = \exp\left(\frac{-\Delta G_i^o}{RT}\right), \quad (1)$$

где i обозначает D₁, D₂ и тример, $R = 1.987$ кал/(К моль) – универсальная газовая постоянная. Из программы GAUSSIAN получаются результаты для реакции в газовой фазе при стандартных условиях (standard pressure $p^o = 1$ бар), тогда для константы равновесия K_i^{liq} мономеров (a – энфлюран и b – ДМЭ) и комплексов, растворенных в инертном растворителе (криптон), можно получить [15]:

$$K_i^{liq} = K_i \cdot \frac{V_m^{gas} \cdot T}{T^o \cdot V_m^{liq}(T)}, \quad (2)$$

где $V_m^{gas} = 22.4 \times 10^3$ см³ – молярный объем идеального газа при стандартных условиях; $T^o = 273.15$ К; $V_m^{liq}(T)$ – молярный объем жидкого криптона при температуре T [16]. Константу равновесия K_i^{liq} можно выразить через молярные доли C_i составляющих участвующих в образовании димеров (D₁, D₂) и тримера (T):

$$K_{aD1}^{liq} = \frac{C_{aD1}}{C_a \cdot C_{DME}}, \quad (3)$$

$$K_{aD2}^{liq} = \frac{C_{aD2}}{C_a \cdot C_{DME}}, \quad (4)$$

$$K_{aT}^{liq} = \frac{C_{aT}}{C_a \cdot C_{DME}^2}. \quad (5)$$

Решая систему уравнений (3)–(5) с использованием оценки константы равновесия, можно получить концентрацию димеров, тримера и мономера в молярных долях. На рис. 5 представлены температурные зависимости концентраций димеров, тримера и мономера энфлюрана в смеси при различных температурах. Видно, что при небольших и одинаковых концентрациях донора и акцептора даже при минимальной температуре 120 К содержание тримеров мало. Максимальную концентрацию имеет наиболее прочный димер D₁. Концентрация димера D₂, по-видимому, сильно недооценена. Рост температуры приводит к увеличению концентрации свободного энфлюрана (и эфира) и уменьшению концентрации всех комплексов. За исключением недооценки содержания димера D₂ расчет находится в соответствии с результатами измерений, по крайней мере, на качественном уровне. При значительном превышении содержания ДМЭ (правая часть рис. 5) концентрация тримеров существенно выше концентрации димеров и несвязанного энфлюрана при 120 К. Однако, как и в эксперименте, повышение температуры приводит к уменьшению содержания тримеров в пользу димеров и мономеров.

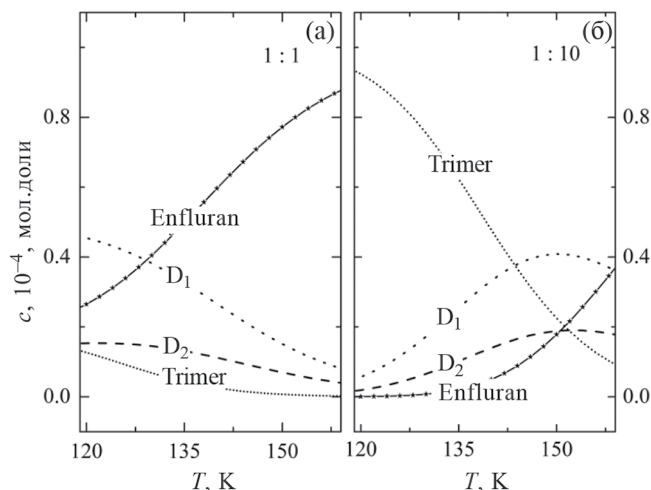


Рис. 5. Температурные зависимости концентраций димеров (D_1 , D_2), тримера (Т) и свободного энфлюрана; а – равные концентрации энфлюрана и ДМЭ в исходной смеси, б – десятикратное превышение концентрации ДМЭ.

Недостатком проведенных выше оценок является использование электронной энергии компонент (свободной энергии Гиббса), полученной из результатов расчета для газовой фазы. Учет влияния растворителя, например, в рамках модели реактивного поля, может нивелировать разницу в величинах для димеров D_1 и D_2 , тем самым, уменьшая разрыв в содержании этих комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ИК-криоспектрах энфлюрана, как и его изомера изофлюрана, в смесях с диметиловым эфиром (ДМЭ) обнаружены признаки образования димеров, а при большом избытке ДМЭ и минимальной температуре (120К) раствора в криптоне – тримеров. Расчеты выполненные на уровне MP2/6-311++G(df, pd) согласуются с экспериментальными результатами, по крайней мере, на качественном уровне. Предсказано образование тримеров с участием изомера (изофлюран, энфлюран) и двумя молекулами ДМЭ. При этом обе связи СН анестетика выступают в качестве донора ВС.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ ID95439487.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Melikova S.M., Rutkowski K.S., Czarnik-Matusiewicz B., Rospenk M.* // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 637. P. 77.
2. *Rutkowski K.S., Melikova S.M., Rospenk M.* // J. Mol. Struct. 2020. V. 1221. P. 128852.
3. *Rutkowski K.S., Melikova S.M., Rospenk M.* // Spectrochim. Acta A. 2017. V. 184. P. 163–168.
4. *Melikova S.M., Rutkowski K.S., Telkova E. et al.* // Chem. Phys. 2015. V. 453–454. P. 26–34.
5. *Melikova S.M., Rutkowski K.S., Horochowska M., Rospenk M.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 374.
6. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 16, Revision A.03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
7. *Møller C., Plesset M.S.* // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 618.
8. *Simon S., Duran M., Dannenberg J.J.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 11024.
9. *Boys S.F., Bernardi F.* // Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 553.
10. *Melikova S.M., Rutkowski K.S., Rospenk M.* // Spectrochim. Acta A. 2019. V. 223. P. 117363.
11. *Karpfen A., Kryachko E.S.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 431. P. 428.
12. *Rutkowski K.S., Melikova S.M., Rodziejewicz P. et al.* // J. Mol. Struct. 2008. V. 880. P. 64.
13. *Atkins P., de Paula J., Friedman R.* Quanta Matter and Change: A Molecular Approach to Physical Chemistry. N.Y.: W.H. Freeman, 2009. 782 p.
14. *Ochterski J.W.* Gaussian white paper “Thermochemistry in Gaussian” http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm
15. *Pimentel G.C., McClellan A.L.* The Hydrogen Bond. San Francisco: W.H. Freeman, 1960. 475 p.
16. *Terry M.J., Lynch J.T., Bunclark M. et al.* // J. Chem. Thermod. 1969. V. 1. P. 413.

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК: 544.174.4

СПЕКТРОМЕТР МИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛ И СЛАБОСВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ
В СВЕРХЗВУКОВОЙ ГАЗОВОЙ СТРУЕ¹

© 2024 г. И. В. Тарабукин^a, В. А. Панфилов^a, Д. Г. Пойдашев^a, Л. А. Сурин^a, *

^aИнститут спектроскопии РАН, Троицк, Москва, 108840, Россия

*e-mail: surin@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 01.11.2023 г.

После доработки 01.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2023 г.

Представлена конструкция спектрометра миллиметрового диапазона длин волн для исследования вращательных спектров молекул и слабосвязанных молекулярных комплексов в сверхзвуковой газовой струе. Спектрометр использует в качестве источника излучения высокостабильный СВЧ-синтезатор (1–22 ГГц) в сочетании с активными умножителями частоты и охватывает диапазон 50–170 ГГц. Газ истекает из сопла вдоль направления распространения излучения, которое совершает два прохода через вакуумную камеру. Для этого импульсное сопло размещено в центре углового отражателя, на который попадает излучение. Поглощение в струе регистрируется детекторными диодами с барьером Шоттки. Предложенная схема соосного распространения излучения и молекулярного пучка обеспечивает лучшую чувствительность и более высокое спектральное разрешение по сравнению с обычно используемой перпендикулярной конфигурацией. Инструментальное разрешение спектрометра составляет 30–40 кГц, а погрешность измерения частоты оценивается в 3–4 кГц. Зарегистрированные спектры редких изотопологов СО и слабосвязанных комплексов Ne–СО демонстрируют возможности нового спектрометра.

Ключевые слова: молекулярная струя, миллиметровая спектроскопия, слабосвязанные комплексы, изотопологи монооксида углерода

DOI: 10.31857/S0044453724060037, **EDN:** PYMWVC

ВВЕДЕНИЕ

Сверхзвуковые газовые струи являются эффективным методом охлаждения молекул и создания слабосвязанных комплексов и небольших кластеров для их исследования с помощью спектроскопии высокого разрешения [1]. В настоящее время микроволновые спектры молекулярных комплексов регистрируют преимущественно импульсными микроволновыми фурье-спектрометрами: либо в сочетании с резонатором Фабри–Перо [2], либо с применением более новой их модификации — широкополосными спектрометрами с chirпированными импульсами [3, 4], в которых осуществляется перестройка частоты по диапазону внутри импульса. Наиболее эффективно такие спектрометры работают в сантиметровом диапазоне длин волн до 40 ГГц. Для измерения переходов на более высоких частотах (в диапазоне миллиметровых и субмиллиметровых длин волн) применяются методы прямого поглощения.

Впервые методы прямого поглощения для спектроскопии ван-дер-ваальсовых комплексов были применены Bumgarner и Blake в 1989 г. [5], а затем в 1990 г. Zwart и др. [6]. Обе группы использовали непрерывную молекулярную струю. Следующим шагом стала замена непрерывной струи на импульсную. При этом расход газа значительно уменьшился, а импульсный характер струи позволил внести дополнительную «модуляцию», что несколько повысило чувствительность [7]. Подобно импульсным микроволновым фурье-спектрометрам, использование резонатора позволяет значительно увеличить эффективную длину поглощения и, следовательно, чувствительность и спектрометров прямого поглощения. Один из резонаторных спектрометров, работающих в миллиметровом диапазоне [8, 9], был успешно применен для наблюдений вращательно-разрешенного спектра димеров воды, зарегистрированного в равновесных условиях, близких к атмосферным [10, 11]. Другим примером является спектрометр на базе оротрона, в котором исследуемый газ вводится в резонатор генератора миллиметрового излучения и который

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

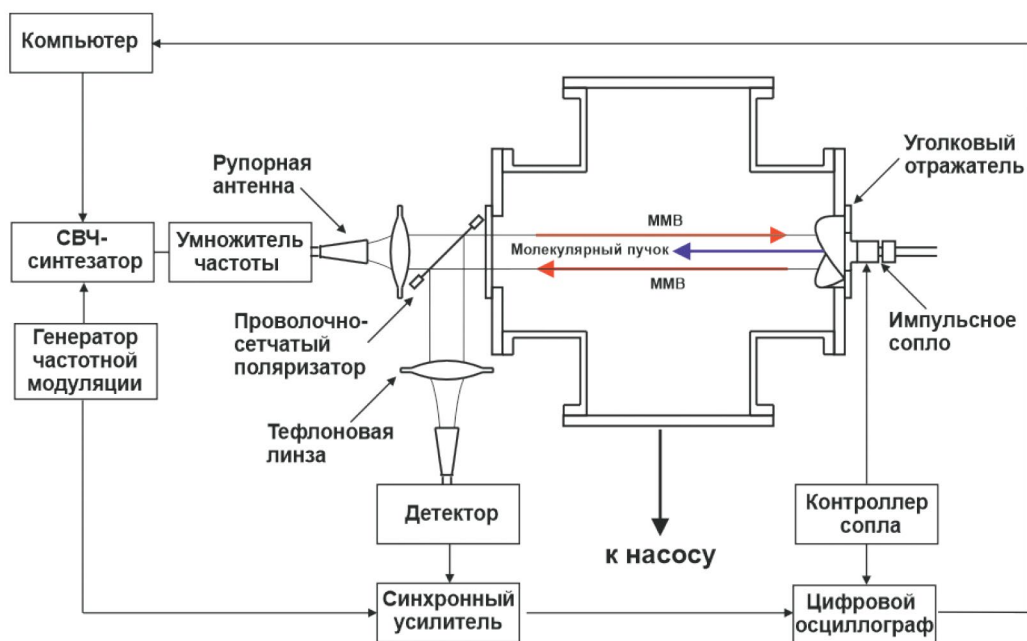


Рис. 1. Схема спектрометра миллиметрового диапазона со сверхзвуковой струей.

обладает чрезвычайно высокой чувствительностью [12]. Сочетание этого внутрирезонаторного спектрометра со сверхзвуковой газовой струей [13] позволило обнаружить и исследовать в миллиметровом диапазоне длин волн целый ряд слабосвязанных ван-дер-ваальсовых комплексов, включая кластеры с гелием и молекулярным водородом [14].

В упомянутых выше спектрометрах прямого поглощения с газовой струей, последняя была ориентирована перпендикулярно направлению распространения излучения. В то же время для импульсных микроволновых фурье-спектрометров было показано, что соосное распространение излучения и молекулярного газа может заметно повысить чувствительность [15]. К. А. Walker и А. R. W. McKellar в 2001 г. воспользовались этим преимуществом и спроектировали спектрометр миллиметрового диапазона таким образом, чтобы молекулярная струя распространялась параллельно излучению [16]. Для этого сопло было вмонтировано в уголкового отражателя, на который фокусировалось излучение от диода Ганна (75–110 ГГц). В данной статье мы описываем новый спектрометр миллиметрового диапазона с похожей конфигурацией, но построенный на элементах современной микроволновой техники, обеспечивающих значительное улучшение в спектральном разрешении и чувствительности. Потенциальные возможности созданного спектрометра продемонстрированы на примере измерений вращательных переходов редких изотопологов CO и слабосвязанного комплекса Ne–CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принципиальная схема нового спектрометра со сверхзвуковой струей представлена на рис. 1. Миллиметровое излучение генерируется СВЧ-синтезатором (Rohde&Schwarz SMF100A) с использованием одного из трех активных умножителей частоты (Radiometer Physics AFM) для различных диапазонов: 50–75, 75–110 и 110–170 ГГц. Выходное излучение умножителя направляется из рупора через тefлоновую линзу и проволочно-сетчатый поляризатор в вакуумную камеру. На фланце с противоположной стороны камеры установлен уголкового отражатель, который возвращает излучение обратно. Вершина отражателя повернута на 45° относительно направления оси поляризации падающего излучения, что приводит к повороту направления его поляризации на 90°. После второго прохождения через камеру луч снова попадает на поляризатор, который теперь действует как зеркало и отражает излучение через вторую линзу в работающий при комнатной температуре широкополосный детектор на диоде Шоттки с нулевым смещением (Virginia Diodes). Используются три детектора, соответствующие трем диапазонам частот умножителей.

Источник молекулярной струи расположен в вакуумной камере из нержавеющей стали диаметром 340 мм, которая откачивается с помощью гибридного турбомолекулярного насоса на магнитном подвесе со скоростью откачки до 3000 л/с (Pfeiffer Vacuum ATH 3204 M) и многоступенчатого

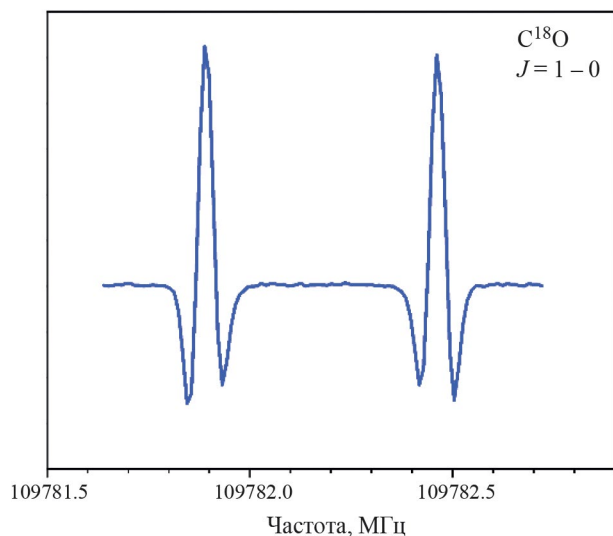


Рис. 2. Вращательный переход $J = 1-0$ молекулы $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. Линия представляет собой доплеровский дублет, полученный в результате прохождения молекулярного пучка вдоль двух противоположно направленных волн излучения.

насоса Рутса (Pfeiffer Vacuum ACP 40) со скоростью откачки $37 \text{ м}^3/\text{ч}$. Импульсное сопло (General Valve Series 9, диаметр отверстия 1.0 мм) установлено в центре уголкового отражателя так, что истечение газа из сопла происходит соосно направлению распространения излучения. Такая конфигурация приводит к доплеровскому расщеплению линий в наблюдаемом спектре. Для определения центральной частоты необходимо усреднить значения частот двух компонент. Сопло работает с частотой повторения до 40 Гц с длительностью импульса 300–500 мкс. Для охлаждения молекулярного газа и формирования молекулярных комплексов соответствующая газовая смесь при давлении на входе в сопло 2–5 бар создается с помощью регуляторов потока (MKS Instruments G Series). При работе сопла давление в вакуумной камере составляет менее 1 мТорр.

Для измерения сигнала поглощения используется частотная модуляция СВЧ-синтезатора на частоте 10 кГц. Сигнал с детектора демодулируется синхронным усилителем, работающим на удвоенной частоте модуляции с постоянной времени 200 мкс. Далее сигнал с выхода синхронного усилителя поступает на цифровой осциллограф, выполняющего функцию стробируемого интегратора, который запускается импульсом сопла. Искажения базовой линии минимизируются за счет установки одного ворот интегратора на время открытия сопла, а других незадолго до его открытия, с последующим вычитанием результирующих сигналов. Спектрометр управляется через интерфейс Ethernet/

LAN, который обеспечивает связь между компьютером, СВЧ-синтезатором и осциллографом. Для регистрации линии поглощения частота СВЧ-синтезатора изменяется в диапазоне 0.2 МГц, в результате чего на выходе умножителя частоты ($\times 6$) за 200 шагов сканируется диапазон 1.2 МГц. Спектр записывается как в направлении вверх по частоте, так и вниз, а результаты усредняются для учета каких-либо возможных систематических ошибок. Частота синтезатора была привязана к внешнему опорному сигналу 10 МГц от рубидиевого стандарта (Ruknar). Погрешность определения центров линий оценивается в 3–4 кГц при соотношении сигнал/шум не менее 10.

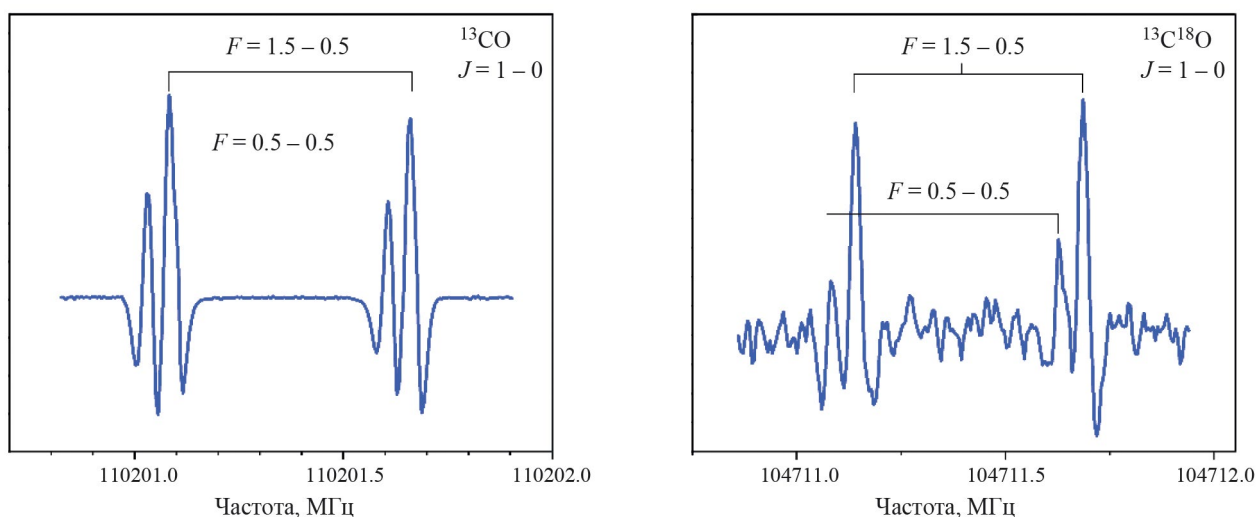
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Чувствительность и разрешающая способность представленного выше спектрометра были проверены путем измерения вращательных переходов $J = 1-0$ (J – квантовое число вращательного углового момента) редких изотопологов монооксида углерода (CO) с естественным содержанием. Ввиду большой значимости CO как вторичного стандарта, охватывающего диапазон миллиметровых волн вплоть до дальнего инфракрасного диапазона, а также в астрофизических наблюдениях, имеется достаточно большой объем высокоточных спектроскопических данных об этой молекуле и ее изотопологах. Переходы с низкими значениями J изотопологов $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ наблюдались с помощью метода спектроскопии насыщения поглощения (провалы Лэмба) с точностью 1 кГц или даже лучше [17–20]. Помимо тестирования нашего спектрометра, представленные здесь результаты дают наиболее точное значение частоты самого нижнего вращательного перехода $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, включая его впервые разрешенную сверхтонкую структуру, обусловленную спином ядра ^{13}C .

На рис. 2 представлена запись перехода $J = 1-0$ молекулы $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (естественное содержание 0.2%). Линия представляет собой доплеровский дублет, полученный в результате прохождения молекулярного пучка вдоль двух противоположно направленных волн излучения. Сигнал поглощения регистрируется как вторая производная от формы линии поскольку синхронный усилитель принимает сигнал на удвоенной частоте модуляции. Представленный спектр представляет результат сложения двух сканов. Двести точек были получены в диапазоне 1 МГц (всего усреднялось 8 импульсов сопла на точку). Наиболее примечательной особенностью является очень узкая наблюдаемая ширина линии (около 30 кГц на несущей частоте 110 ГГц), что было достигнуто благодаря соосному распространению молекулярной струи и излучения. Для обычной «перпендикулярной» ориентации типичная доплеровская ширина линий на

Таблица 1. Наблюдаемые переходы $J = 1-0$ изотопологов $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$

	$F' - F''$	Данная работа, МГц	Ранее измеренные, МГц	Разность, кГц
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$		109782.1775(30)	109782.17569(40) ^a	1.8
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	0.5–0.5	110201.3190(30)	110201.3233(10) ^b	–4.3
	1.5–0.5	110201.3725(30)	110201.3697(10) ^b	3.3
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	0.5–0.5	104711.3565(40)	104711.3624 ^c	–5.9
	1.5–0.5	104711.4135(40)	104711.4128 ^c	0.7

^a [18].^b [19].^c Значения, рассчитанные из фита измеренных переходов вместе с известными субдоплеровскими переходами с более высокими числами J [20].**Рис. 3.** Вращательные переходы $J = 1-0$ изотопологов $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ (слева) и $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (справа). Большое расщепление обусловлено доплеровским сдвигом, а меньшее – спин-вращательным взаимодействием ядра ^{13}C .

этих частотах составляет около 300–500 кГц в зависимости от газа-носителя. Определенная частота перехода 109782.1775(30) МГц хорошо согласуется с предыдущими высокоточными измерениями [18] (см. табл. 1).

Достигнутая высокая разрешающая способность нашего спектрометра дает возможность наблюдать сверхтонкую спин-вращательную структуру линий CO, обусловленную ядерным спином ^{13}C ($I = 1/2$). Записи спектров перехода $J = 1-0$ изотопологов $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ (природное содержание 1.1%) и $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (природное содержание 0.0022%) представлены на рис. 3. Большое расщепление является инструментальным, связанным с доплеровским сдвигом (как и в случае $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ на рис. 2), а меньшее обусловлено спин-вращательным взаимодействием ядра ^{13}C . Упомянутый в таблице и на рисунке параметр F – квантовое число полного углового момента молекулы ($F = J + I$). Расщепление линии

составляет 53.5 кГц для $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ и 57.0 кГц для $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ соответственно. Сверхтонкая структура $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ разрешена и описана впервые. Измеренные частоты переходов приведены в табл. 1. Их отклонения от наиболее точных значений, известных для $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ [19] и $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [20], составляют 1–4 кГц, что находится в пределах нашей экспериментальной погрешности для всех компонент, кроме очень слабой $F = 0.5-0.5$, где отклонение составляет 5.9 кГц.

Возможности нового спектрометра для изучения ван-дер-ваальсовых комплексов демонстрируются на примере комплекса Ne–CO и его изотополога с ^{22}Ne . Этот комплекс является одним из наиболее слабосвязанных с энергией глобального минимума -49.41 см^{-1} и энергией диссоциации 31.45 см^{-1} [21]. Спектры вращательных переходов $J = 3-2$, $K = 1-0$ (K – проекция вращательного углового момента J на межмолекулярную ось) комплексов $^{20}\text{Ne}-\text{CO}$ (естественное содержание

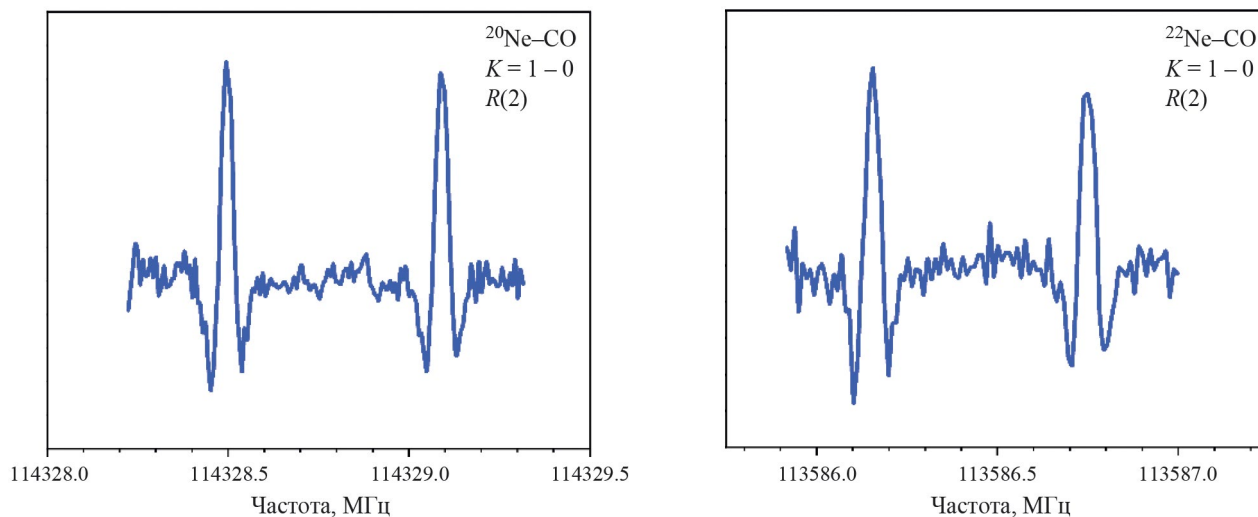


Рис. 4. Вращательные переходы $J = 3-2$, $K = 1-0$ комплексов $^{20}\text{Ne-CO}$ (слева) и $^{22}\text{Ne-CO}$ (справа). Расщепление обусловлено доплеровским сдвигом из-за движения молекулярного пучка относительно двух бегущих волн.

90.92%) и $^{22}\text{Ne-CO}$ (естественное содержание 8.82%) показаны на рис. 4. Использовалась газовая смесь 3% CO в Ne при давлении 4–5 бар. Наблюдаемые частоты переходов согласуются с предыдущими измерениями, полученными на высокочувствительном внутрирезонаторном спектрометре на базе оротрона [22], но сейчас они определены с точностью 3–4 кГц по сравнению с 30 кГц в более раннем исследовании.

ВЫВОДЫ

В данной статье мы описали новый спектрометр миллиметрового диапазона с молекулярной струей, который подходит для наблюдения молекул и слабосвязанных ван-дер-ваальсовых комплексов. За счет параллельного (соосного) распространения молекулярного пучка и излучения спектрометр обеспечивает высокую чувствительность и высокое спектральное разрешение. Точность определения частоты переходов составляет 3–4 кГц для линий с сигнал/шум не менее 10. Достигнутая разрешающая способность спектрометра (30 кГц на частотах порядка 100 ГГц) позволяет наблюдать сверхтонкую структуру линий, что было продемонстрировано на примере спин-вращательной структуры, обусловленной ядерным спином ^{13}C в изотопологах CO. Для перехода $J = 1-0$ в $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ эта структура наблюдалась впервые.

В общем случае наблюдение ядерного сверхтонкого расщепления энергетических уровней на компоненты дает подробную информацию об электронной структуре молекул и химических связях. Для слабосвязанных молекулярных комплексов параметры сверхтонкой структуры (описывающие квадрупольное, спин-спиновое

спин-вращательное взаимодействие) могут предоставить дополнительную ценную информацию о межмолекулярной динамике и потенциале взаимодействия. Более того, сверхтонкая структура вращательных спектров настолько специфична, что ее анализ может помочь различить спектры, происходящие от разных ядерных спиновых изомеров, для тех комплексов, которые содержат симметричные исходные мономеры.

В будущем замена детекторов Шоттки на широкополосный криогенный болометр позволит улучшить чувствительность спектрометра как минимум на порядок. Спектрометр также хорошо подходит для экспериментов по двойному резонансу, поскольку конструкция вакуумной камеры позволяет легко ввести излучение накачки в область распространения молекулярной струи и зондирующего излучения, взаимодействуя таким образом с ними одновременно.

Работа выполнена в рамках темы ФФУУ-2022-0004 Института спектроскопии РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Havenith M.* Infrared Spectroscopy of Molecular Clusters. Н.: Springer Berlin, 2002. 120 p. <https://doi.org/10.1007/3-540-45457-8>
2. *Balle T.J., Flygare W.H.* // Rev. Sci. Instrum. 1981. V. 52. P. 33. <https://doi.org/10.1063/1.1136443>
3. *Brown G.G., Dian B.C., Douglass K.O. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2008. V. 79. P. 053103. <https://doi.org/10.1063/1.2919120>

4. *Brown G.G., Dian B.C., Douglass K.O. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 238. P. 200.
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2006.05.003>
5. *Bumgarner R.E., Blake G.A.* // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 161. P. 308.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)85090-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)85090-0)
6. *Zwart E., ter Meulen J.J., Meerts W.L.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 166. P. 500.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)87141-D](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)87141-D)
7. *Hepp M., Gendiesch R., Pak I. et al.* // Mol. Phys. 1997. V. 92. P. 229.
<https://doi.org/10.1080/002689797170428>
8. *Krupnov A.F., Tretyakov M. Yu., Parshin V.V. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 202. P. 107.
<https://doi.org/10.1006/jmsp.2000.8104>
9. *Tretyakov M. Yu., Krupnov A.F., Koshelev M.A. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2009. V. 80. P. 093106.
<https://doi.org/10.1063/1.3204447>
10. *Tretyakov M. Yu., Serov E.A., Koshelev M.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 093001.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.093001>
11. *Tretyakov M. Yu., Koshelev M.A., Serov E.A. et al.* // Physics-Uspexhi 2014. V. 57. P. 1083.
<https://doi.org/10.3367/ufne.0184.201411c.1199>
12. *Dumesh B.S., Surin L.A.* // Rev. Sci. Instrum. 1996. V. 67. P. 3458.
<https://doi.org/10.1063/1.1147159>
13. *Surin L.A., Dumesh B.S., Lewen F. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2001. V. 72. P. 2535.
<https://doi.org/10.1063/1.1369640>
14. *Surin L.A.* // JETP Lett. 2013. V. 97. P. 57.
<https://doi.org/10.1134/S0021364013010104>
15. *Grabow J.-U., Stahl W.* // Z. Naturforsch. A Phys. Sci. 1990. V. 45. P. 1043.
<https://doi.org/10.1515/zna-1990-0817>
16. *Walker K.A., McKellar A.R.W.* // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 205. P. 331.
<https://doi.org/10.1006/jmsp.2000.8272>
17. *Ziurys L.M., Barclay W.L., Jr., Anderson M.A. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 1994. V. 65. P. 1517.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1144885>
18. *Cazzoli G., Puzzarini C., Lapinov A.V.* // Astrophys. J. 2003. V. 592. L95.
<https://doi.org/10.1086/377527>
19. *Cazzoli G., Dore L., Cludi L. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 215. P. 160.
<https://doi.org/10.1006/jmsp.2002.8604>
20. *Klapper G., Lewen F., Belov S.P. et al.* // Z. Naturforsch. 2000. V. 55a. P. 441.
<https://doi.org/10.1515/zna-2000-3-410>
21. *Wang Z., Feng E., Yu H. et al.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 024320.
<https://doi.org/10.1063/1.3517313>
22. *Winnewisser G., Dumesh B.S., Pak I. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 192. P. 243.

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК: 535.37:541.14

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА
В ОКРУЖАЮЩЕЙ АТМОСФЕРЕ¹

© 2024 г. Ю. А. Адаменков^{а, *}, А. А. Калачева^а, В. А. Шайдулина^а, М. А. Горбунов^а

^аФедеральное государственное унитарное предприятие Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики (РФЯЦ-ВВИЭФ) Саров, 607190, Россия

*e-mail: yuadamenkov@gmail.com

Поступила в редакцию 26.10.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

Проведены измерения содержания синглетного кислорода в атмосфере по линиям поглощения перехода $O_2(a^1\Delta) - O_2(b^1\Sigma)$, $\Delta\nu = 1$, и оценена концентрация синглетного кислорода в приземном слое атмосферы. Измерения проводились методом диодной лазерной спектроскопии вблизи 1505 нм. Сделана оценка характера зависимости концентрации синглетного кислорода от погодных условий.

Ключевые слова: синглетный кислород, диодная лазерная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453724060044, **EDN:** PUKCRY

ВВЕДЕНИЕ

Синглетным кислородом (СК) называется кислород, молекулы которого находятся в состояниях $O_2(a^1\Delta)$ или $O_2(b^1\Sigma)$. Энергии низших колебательных уровней этих состояний составляют 0.98 эВ и 1.63 эВ соответственно. Поскольку основным состоянием молекулы кислорода является $O_2(X^3\Sigma)$, то оба синглетных состояния кислорода являются метастабильными. Радиационное время жизни $O_2(a^1\Delta)$ составляет ~4400с [1], а $O_2(b^1\Sigma) - 12с$. Столь большое радиационное время жизни обеспечивает СК применение в лазерной технике [2], где он является источником энергии для активной среды. Также СК представляет интерес в таких областях, как химия, биофизика, экология, медицина [3–6], поскольку есть основания предполагать, что некоторые процессы, в которых задействован кислород возможны в принципе или протекают интенсивнее, когда кислород находится в синглетном состоянии. Для понимания сути таких процессов необходим детектор, который не только определяет наличие СК, но и способен определить его концентрацию в исследуемом объеме. Собственное излучение СК может происходить только при переходе на основной уровень. Самая сильная полоса при комнатной температуре располагается вблизи длины волны 1268 нм. Трудность проведения измерений по собственному излучению СК заключается в низкой вероятности радиационного перехода

и, как следствие, в низкой интенсивности полезного сигнала. Для измерения содержания синглетного кислорода в атмосфере необходимо использовать методы абсорбционной спектроскопии. К этим методам относятся: широкополосное поглощение на вышележащий уровень, внутривибрационная спектроскопия [7], ЭПР-спектроскопия [8], диодная лазерная спектроскопия [9,10]. Метод ДЛС является наиболее удобным для проведения измерений содержания СК в атмосфере. Впервые метод ДЛС для определения содержания СК был применен для электроразрядного генератора синглетного кислорода [9,10]. Были получены спектры поглощения вблизи длин волн 1909 и 1505 нм, соответствующие переходу между синглетными состояниями кислорода на основной полосе и первом обертоном соответственно. Для наблюдения такого слабого перехода необходима очень большая оптическая длина – на уровне десятков метров и более. В работах [9,10] исследуемый объем помещался внутрь высокодобротного оптического резонатора. Полоса перехода между синглетными состояниями, соответствующая изменению колебательного квантового числа $0-0$, находится вблизи длины волны 1909 нм. Несмотря на то, что полоса первого обертона (вблизи 1505 нм) обладает интенсивностью на порядок меньше, она находится в области с более доступными лазерными источниками и более надежными квантовыми приемниками оптического излучения. В атмосфере СК образуется главным образом под действием солнечного излучения, когда при поглощении

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

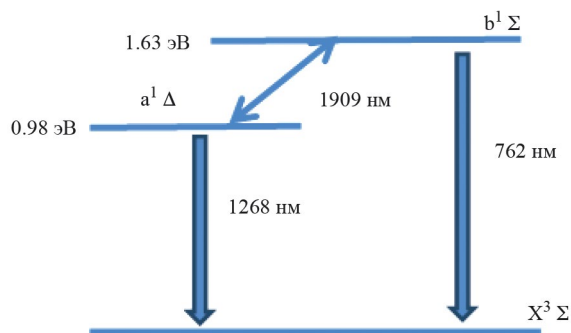


Рис. 1. Схема молекулярных термов молекулы кислорода.

оптического кванта молекула кислорода переходит из основного состояния в синглетное. Еще одним возможным каналом появления СК в атмосфере может быть биологическая деятельность растений. Под воздействием квантов света хлорофилл, содержащийся в растениях, производит кислород из молекул воды. Часть этого кислорода может быть в синглетном состоянии.

В ходе проведения экспериментов было зарегистрировано поглощение излучение диодного лазера в атмосфере на длине волны 1505 нм, соответствующее переходу между синглетными состояниями кислорода. Оптический путь в атмосфере в эксперименте составлял 39 м, из них не менее 25 м – по освещенному солнцем участку. Для определения положения и ширины линий поглощения СК были использованы линии поглощения атмосферной воды и конфокальный интерферометр типа Фабри–Перо. Положения центров линий поглощения воды взяты из базы данных HITRAN. В ходе экспериментов были проведены наблюдения по зависимости интенсивности линий поглощения СК от различных погодных условий, таких как солнечная интенсивность, сила ветра.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Молекула кислорода состоит из двух атомов, но в отличие от большинства других двухатомных гомоядерных молекул имеет ненулевой спин и, как следствие, ее основное состояние является триплетным. Синглетные состояния ($a^1\Delta$ и $b^1\Sigma$) являются возбужденными с энергиями 0.98 эВ и 1.63 эВ соответственно. Структура молекулярных термов молекулы кислорода приведена на рис. 1. Полоса перехода ($a^1\Delta - b^1\Sigma$) содержит три ветви – P-, Q- и R-. Наиболее удобной для проведения измерений является Q-ветвь, поскольку переходы в этой ветви находятся близко друг к другу, и их длины волн изменяются последовательно с увеличением вращательного квантового числа. В работах [9, 10] были

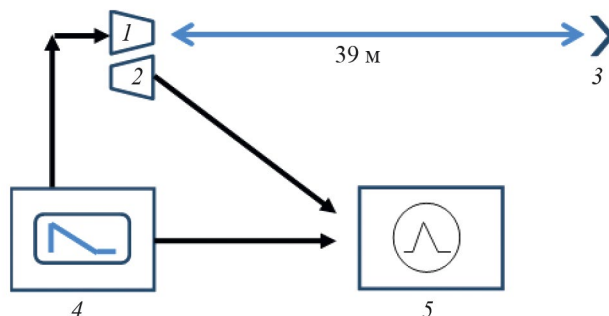


Рис. 2. Схема проведения эксперимента; 1 – диодный лазер, 2 – фотоприемник, 3 – призма «кошачий глаз», 4 – генератор импульсов, 5 – осциллограф.

определены точные длины волн, соответствующие линиям перехода Q-ветви. Для этого использовались линии поглощения молекул воды, содержащиеся в окружающей атмосфере.

Ниже приведены волновые числа (k) переходов Q-серии [10]:

переход, $v' - v''$	2–2	4–4	6–6	8–8	10–10	12–12	14–14
$k, \text{см}^{-1}$	6642.95	6642.32	6641.33	6639.99	6638.26	6636.21	6633.78

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение содержания СК в приземном слое атмосферы было проведено методом диодной лазерной спектроскопии. В качестве источника был использован одночастотный перестраиваемый диодный лазер, который способен перестраивать длину волны от 1505 нм до 1509 нм. Схема электрического питания лазерного диода позволяла получить спектр пропускания атмосферы во всей области перестройки лазера. Управляющий сигнал создавался с помощью генератора импульсов определенной формы. Для записи полезного сигнала был использован цифровой осциллограф. Максимальная выходная мощность лазерного диода составляет 10 мВт. Схема проведения экспериментов по измерению содержания СК в приземном слое атмосферы приведена на рис. 2. Оптический сигнал перестраиваемого диодного лазера (1) возвращался обратно с помощью призмы типа «кошачий глаз» (3), где регистрировался фотоприемником (2). Полная оптическая длина составляла 39 м, из которых не менее 25 м приходилось на освещенный солнцем участок.

Управляющий сигнал имел треугольную форму, у которой равномерный склон занимал 95% периода одиночного импульса. В области перестройки от 1505 до 1509 нм были зарегистрированы линии поглощения атмосферной воды. Они были использованы для привязки обнаруженных линий

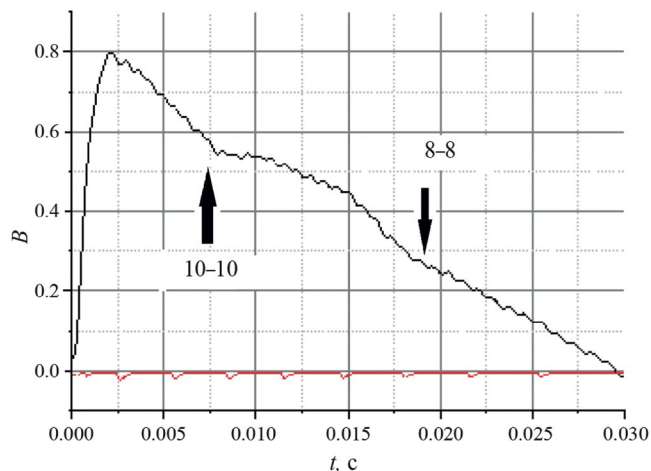


Рис. 3. Осциллограмма спектра пропускания и сигнал с интерферометра.

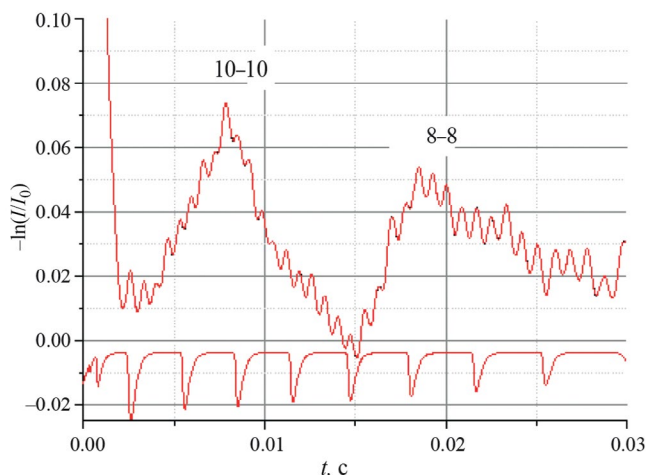


Рис. 4. Линии, соответствующие поглощению синглетного кислорода, и сигнал с конфокального интерферометра.

поглощения СК к данным, опубликованным в [9]. Масштаб длин волн наносился с помощью конфокального интерферометра Фабри–Перо, межмодовое расстояние которого составляет 10 ГГц.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлена осциллограмма, на которой показан управляющий импульс тока, сигнал пропускания атмосферы, на котором видно две линии поглощения СК (с изменением вращательного числа 8–8 и 10–10), и спектр пропускания интерферометра. Расстояние между соседними пиками сигнала с интерферометра составляет 10 ГГц. На рис. 4 представлен обработанный спектр поглощения линий СК. Линии переходов соответствуют изменению вращательного квантового числа 8–8 и 10–10. Также представлен сигнал с интерферометра, который необходим для преобразования оси абсцисс в ось частот.

Закон поглощения описывается формулой Бугера–Ламберта–Бэра:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-lnJs}, \quad (1)$$

где I и I_0 – интенсивности прошедшего и падающего излучения соответственно, l – оптическая длина, n – концентрация поглотителя, J – интенсивность линии (в $см^{-1}$), s – множитель, описывающий контур линии. При атмосферном давлении можно полагать, что контур линии поглощения имеет форму функции Лоренца, поскольку добавка ширины, связанная с температурным уширением, равна 480 МГц и составляет менее 5% от столкновительной ширины. Функция Лоренца имеет вид:

$$L(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (\nu - \nu_0)^2}, \quad (2)$$

где γ – полуширина контура на полувывсоте. Таким образом, значение функции Лоренца в максимуме составляет:

$$L(\max) = \frac{1}{\pi \gamma}. \quad (3)$$

Используя (1) и (3) получаем значение для концентрации СК в максимуме линии поглощения:

$$n = \frac{\gamma \pi}{J} \ln[I_0 / I]. \quad (4)$$

Используя данные работы [9] и делая поправку на отношение ширин контуров, получаем поперечное сечение линии в максимуме для атмосферы равно $\sim 1 \times 10^{-23} \text{ см}^2$. Подставляя это значение в (4), получаем содержание СК в атмосфере равно $\sim 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Учитывая, что содержание молекул кислорода в атмосфере составляет порядка $6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, получаем степень возбуждения кислорода в атмосфере на уровне 1–2%.

Используя данные, представленные на рис. 4, можно установить, что ширина линии поглощения составляет около 15 ГГц. Таким образом столкновительное уширение данной линии кислорода воздухом составляет около 20 МГц/торр.

В ходе проведения экспериментов было установлено, что линии поглощения СК были наблюдаемы только, когда солнце освещало значительную часть оптического пути (в нашем случае – около 25 м). При закрывании солнца облаками сигнал поглощения СК пропадал. Это свидетельствует

о том, что основным каналом наработки СК в атмосфере является солнечная радиация.

Еще одним отмеченным эффектом было то, что сигнал поглощения увеличивался при увеличении скорости атмосферного ветра. В отсутствие прибора, измеряющего скорость ветра, сила ветра определялась визуально по критерию «безветрие – слабый ветер – сильный ветер». При этом в условиях, отнесенных к ситуации «сильный ветер» линии поглощения были более интенсивными, чем в условиях отсутствия ветра. Это может быть следствием того, что СК образуется также в процессе фотосинтеза растений. В отсутствие ветра весь наработанный СК релаксирует в небольшом слое возле листьев растений, а ветер способен перенести СК на значительные расстояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведения экспериментов было изменено содержание синглетного кислорода в приземном слое атмосферы. Для измерений использован перестраиваемый диодный лазер на длине волны 1505 нм, соответствующей переходу между синглетными состояниями кислорода. Для определения положения и ширины линий поглощения СК были использованы линии поглощения атмосферной воды и конфокальный интерферометр типа Фабри–Перо. Были зафиксированы линии поглощения синглетного кислорода, соответствующие изменению вращательных чисел 6–6, 8–8 и 10–10 Q-полосы первого обертона перехода ($a^1\Delta - b^1\Sigma$).

Содержание синглетного кислорода в атмосфере при ясной погоде составляет порядка

$\sim 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что находится на уровне 1–2% от общего содержания молекул кислорода в атмосфере. Константа столкновительного уширения спектральной линии воздухом составила 20 МГц/торр. В ходе экспериментов было установлено, что при снижении солнечной интенсивности содержание синглетного кислорода уменьшается, а при увеличении силы ветра – растет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kodymova J., Spalek O.* // SPIE. 1999. V. 3612. P.92.
2. *Адаменков А.А., Выскубенко Б.А., Ильин С.П., Круковский И.М.* // Квантовая электроника. 2002. № 6. С. 32.
3. *Trozzolo A.M.* // Ann. NY Acad. Sci. 1970. V. 171. P. 1.
4. *Kenner R.D., Khan A.U.* // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 36. P. 643.
5. *Duncan C.K., Kearns D.R.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 55. P. 5822.
6. *Санджинетти Б., Ричоу Ф., Нонель С., Босо Дж.* // Фотоника. 2016. № 2. Т. 56. С. 64.
7. *Пазюк В.С., Подмарьков Ю.П., Распопов Н.А., Фролов М.П.* // Квантовая электроника. 2001. № 4. С. 31.
8. *Benard D.J., Pchelkin N.R.* // Rev. Sci. Instrum. 1978. V. 49. № 6. P. 794.
9. *Gupta M., Owano T., Baer D.S. et. al.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 400. P. 42.
10. *Williams S., Gupta M., Owano T. et. al.* // Optics Letters. 2004. V. 29. № 10. P. 1066.

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 629.3.054.254

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ИЗЛУЧЕНИЯ В БЛИЖНЕМ
ИК-ДИАПАЗОНЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНА
В АТМОСФЕРЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ БАЗ ДАННЫХ¹

© 2024 г. Т. Ю. Чеснокова^{a, *}, А. В. Ченцов^a, К. Г. Грибанов^b, И. В. Задворных^b, В. И. Захаров^{b, c}

^aИнститут оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН, Томск, Россия

^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

^cИнститут математики и механики им. Н. Н. Красовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: ches@iao.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 11.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

Проведено моделирование атмосферных солнечных спектров в полосах поглощения метана в ближнем ИК-диапазоне и сделано сравнение со спектрами, измеренными на наземном фурье-спектрометре с высоким спектральным разрешением в различных атмосферных условиях. Определено содержание метана в столбе атмосферы с использованием различных версий спектроскопических баз данных HITRAN (2008, 2012, 2016, 2020), GEISA (2015, 2020) и ATM (2016, 2020) и банка линий CH₄ GOSAT2014. Для каждой спектроскопической базы было рассчитано усредненное по 1346 спектрам значение RMS (отклонение рассчитанных спектров от измеренных). Было обнаружено, что наименьшее значение RMS наблюдалось для результатов, полученных с линиями поглощения CH₄ из ATM2020, ATM2016 и HITRAN2008. Были выявлены параметры линий поглощения CH₄ в спектроскопических базах данных, которые вносят наибольшую погрешность в моделирование переноса излучения в атмосфере в спектральном диапазоне 6000–6100 см⁻¹.

Ключевые слова: атмосферное пропускание, метан, линии поглощения, спектроскопические базы данных

DOI: 10.31857/S0044453724060054, EDN: PYGQJO

ВВЕДЕНИЕ

В отчете международной рабочей группы по исследованию изменения климата IPCC [1] отмечается, что возрастание концентрации парниковых газов в атмосфере играет большую роль в потеплении климата, наблюдаемого в последние десятилетия. При этом имеется заметная корреляция между увеличением концентрации углекислого газа и метана и возрастанием средней глобальной температуры поверхности Земли. В настоящее время содержание CH₄ в атмосфере превышает доиндустриальный уровень более чем в 2.5 раза. Метан является вторым после CO₂ атмосферным газом по величине радиационного форсинга, вызванного увеличением концентрации в атмосфере с 1750 г. по 2005 г. [2]. Метан поступает в атмосферу из природных и антропогенных источников, и его время жизни в атмосфере составляет около 9 лет [3]. Для

мониторинга атмосферного содержания CH₄ используются измерения спутниковых и наземных спектрометров, регистрирующих солнечное излучение, прошедшее через атмосферу. Для решения обратной задачи определения содержания метана из измеренных спектров необходима точная информация по параметрам линий поглощения атмосферных газов. Для моделирования атмосферного радиационного переноса используются такие параметры, как интенсивность, положение центра линии, коэффициенты уширения воздухом и самоуширения, коэффициент сдвига центра линии, вызванного давлением, и энергия нижнего уровня. Параметры линий определяются экспериментально и теоретически и содержатся в специализированных спектроскопических базах данных. Погрешность в параметрах линий поглощения CH₄ может приводить к погрешности около 8% в измерениях концентрации метана в атмосфере с использованием фурье-спектрометра [4]. Также важно точно знать параметры линий поглощения

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

при лидарном зондировании содержания метана в атмосфере, особенно, в случае узкой аппаратной функции спектрального распределения мощности лазерного излучения. Различия в коэффициентах поглощения метана за счет использования спектроскопических баз данных HITRAN2016 и GEISA2015 достигают 50% в спектральных диапазонах лазерного зондирования метана [5]. В наших предыдущих исследованиях [6,7] было показано, что различия в параметрах линий поглощения CH_4 в спектроскопических базах данных могут приводить к различиям в результатах определения общего содержания метана из измеренных солнечных спектров более 2%.

Спектроскопические базы данных регулярно обновляются. При этом сравнение измеренных атмосферных спектров и модельных спектров показывает, что информация в новых версиях не всегда лучше, чем в предшествующих версиях. В отдельных спектральных интервалах могут наблюдаться большие расхождения. Поэтому необходимо регулярно проводить оценки появляющейся новой спектроскопической информации на основе атмосферных измерений спектров поглощения с высоким спектральным разрешением.

Целью нашего исследования была оценка влияния различия информации по параметрам линий поглощения в спектроскопических базах данных (БД) на определение общего содержания CH_4 из атмосферных спектров солнечного излучения, измеренных на наземном фурье-спектрометре в ближнем ИК диапазоне и валидация параметров линий поглощения CH_4 в новых версиях БД на основе большого набора измеренных атмосферных спектров. В исследовании участвовали различные версии спектроскопических БД HITRAN (2008 [8], 2012 [9], 2016 [10], 2020 [11]), GEISA (2015 [12], 2020 [13]) и ATM (2016, 2020) [14, 15], а также экспериментальный банк линий поглощения метана GOSAT [16], разработанный для обработки измерений спутникового спектрометра в ближнем ИК-диапазоне. В отличие от предыдущих наших исследований [6, 7] в данной работе были сделаны оценки с новыми версиями этих БД, опубликованными в 2021–2022 гг. Кроме того, на основе большого числа солнечных спектров, измеренных в различных атмосферных условиях, были выявлены параметры отдельных линий поглощения CH_4 в спектроскопических БД, вносящие наибольшую погрешность в моделирование атмосферного переноса излучения в ближнем ИК-диапазоне.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АТМОСФЕРНОГО ПРОПУСКАНИЯ

Сначала мы провели моделирование атмосферного пропускания на вертикальной трассе через всю атмосферу, используя различные базы данных по

линиям поглощения метана, и сравнили модельные результаты между собой. Был рассмотрен ближний ИК диапазон, в котором присутствуют области октады и тетрадекады с сильными линиями поглощения метана. В области октады ($4190\text{--}4315\text{ см}^{-1}$) в новой версии HITRAN2020 были улучшены данные по линиям поглощения метана согласно БД SEOM-IAS [17], которая была создана для обработки спутниковых измерений и протестирована на спектрах, полученных со спутникового сенсора TROPOMI. В диапазоне $4315\text{--}4600\text{ см}^{-1}$ в HITRAN2020 модернизация данных по метану проводилась за счет выборочного применения параметров линий поглощения из экспериментальных списков линий [18,19]. В области тетрадекады наблюдается более сложная ситуация и исследования продолжаются. В HITRAN2020 в диапазоне $5500\text{--}6300\text{ см}^{-1}$, в основном, остались данные по метану из версии HITRAN2016Beta, которая основана на экспериментальном банке линий CH_4 GOSAT2014 [16]. Только параметры уширения некоторых отдельных линий были скорректированы из измерений [20].

В 2010 г. был опубликован экспериментальный банк данных по линиям поглощения метана в GOSAT2010 для обработки измерений солнечных спектров фурье-спектрометром TANSO-FTS, расположенном на спутнике GOSAT. Позднее был создан банк поглощения CH_4 GOSAT2014 [16], в котором по сравнению с предыдущей версией были уточнены положения и интенсивности линий за счет использования новых лабораторных измерений, а также определены новые коэффициенты уширения воздухом и сдвига линий. Кроме того, расширена идентификация линий CH_4 . Банк GOSAT2014 содержит параметры 12150 линий метана в диапазоне $5550\text{--}6240\text{ см}^{-1}$ с обрезкой по интенсивности 5×10^{-25} см/молекула при температуре 296 К. Данные из банка линий GOSAT вошли также в новую версию спектроскопической базы данных GEISA2020.

Моделирование атмосферного пропускания производилось методом полинейного счета line-by-line [21] с использованием контура Фойгта со спектральным разрешением 0.02 см^{-1} . В качестве метео-модели применялась модель лета средних широт [22] с содержанием метана 1.8 ppm. Атмосфера разбивалась на 45 слоев от 0 до 100 км с постоянными значениями температуры, давления и концентрации газов. Разница в пропускании, вычисленном с линиями поглощения CH_4 из различных баз данных, приведена на рис. 1. Банк линий метана GOSAT2014 содержит параметры линий только в области тетрадекады $5550\text{--}6240\text{ см}^{-1}$, поэтому сравнение с ним было сделано только в этом диапазоне. Имеются большие различия (более 0.1 в пропускании) между результатами моделирования с различными базами данных, в частности даже между двумя новыми версиями HITRAN2020 и GEISA2020.

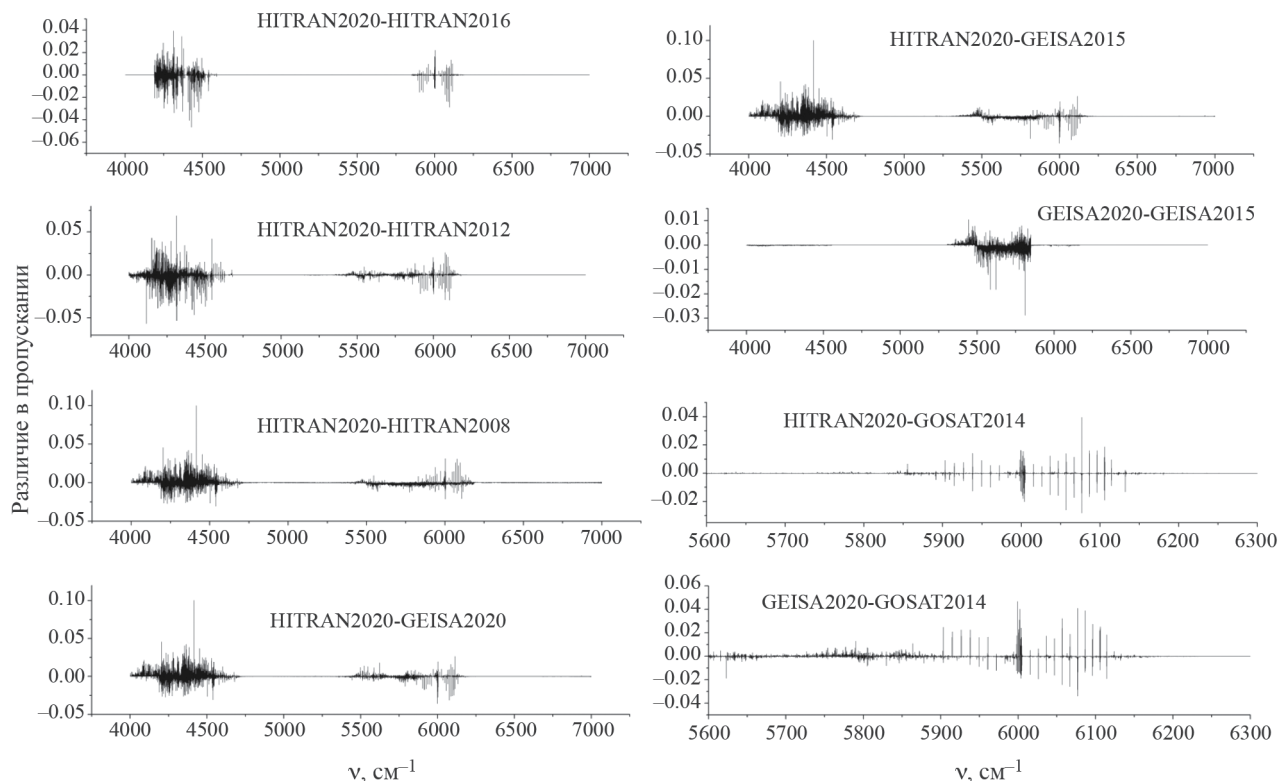


Рис. 1. Различие в атмосферном пропускании, вычисленном с линиями поглощения CH_4 из различных баз данных на вертикальной трассе через всю атмосферу для лета средних широт; ν – волновое число.

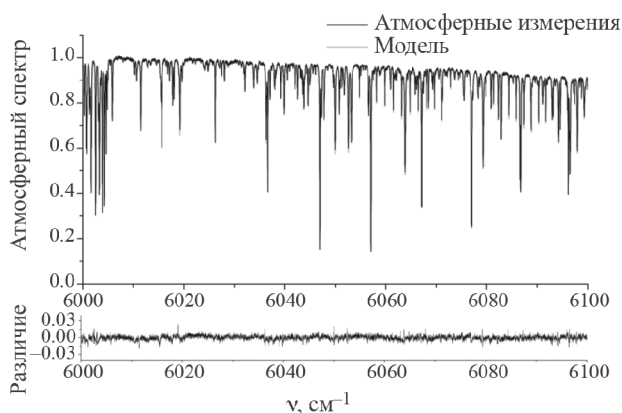


Рис. 2. Сравнение атмосферного солнечного спектра, измеренного на наземном фурье-спектрометре в Коуровке 16.06.2015 при зенитном угле Солнца $SZA = 33.7^\circ$, с модельным спектром, вычисленным с линиями поглощения CH_4 из HITRAN2008.

СРАВНЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ С ИЗМЕРЕННЫМИ АТМОСФЕРНЫМИ СОЛНЕЧНЫМИ СПЕКТРАМИ

Чтобы оценить качество информации по линиям поглощения метана в современных спек-

троскопических БД в ближнем ИК диапазоне мы провели сравнение модельных спектров с атмосферными спектрами, измеренными наземным ИК-фурье-спектрометром на Уральской атмосферной станции в Коуровке [23]. Коуровская астрономическая обсерватория расположена в лесной зоне рядом с Екатеринбургом (57.038°N , 59.545°E , высота 300 м над уровнем моря). При измерениях солнечных спектров отношение сигнала к шуму было около 600 и спектральное разрешение составляло 0.02 cm^{-1} , что при сравнении измерений с модельными расчетами позволяет выявить неточные параметры линий поглощения CH_4 в спектроскопических БД.

Спектры моделировались методом line-by-line с использованием контура Фойгта с учетом основных поглощающих газов и внеатмосферного солнечного спектра. Высотные профили давления, температуры и концентрации атмосферных газов были взяты из реанализа NCEP/NCAR [24, 25] для местоположения Коуровки, а также из моделей AFGL [22]. Проект NCEP/NCAR собирает данные с метеорологических станций и спутниковых наблюдений с 1948 г. по настоящее время с глобальным покрытием и временным разрешением 4 раза в сутки. Модельные атмосферные профили при помощи интерполяции до высот 2 км были

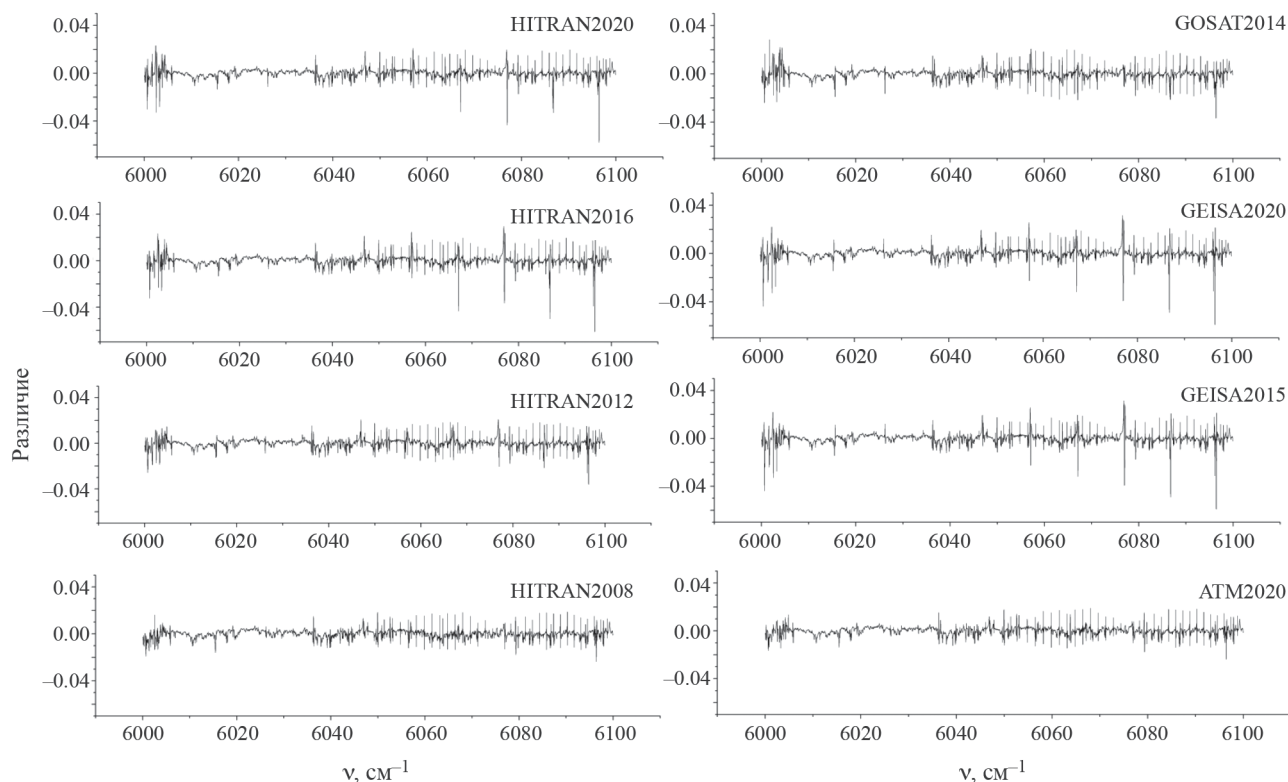


Рис. 3. Усредненное по 1346 спектрам различие измеренных атмосферных солнечных спектров от спектров, вычисленных с параметрами линий поглощения CH_4 из различных спектроскопических БД.

дополнены локальными измерениями температуры, давления и влажности у поверхности, сделанными в момент регистрации спектров в Коуровке. Выше 2 км применялись профили NCEP/NCAR и AFGL. Содержание CH_4 и мешающих газов определялось и корректировалось в прямой задаче с использованием пакета программ SFIT [26, 27]. На рис. 2 приведен пример измеренного атмосферного спектра и сравнение с модельным в полосе поглощения CH_4 в области тетрадекады.

Эффективным способом оценки качества спектроскопической информации по линиям поглощения является сравнение большого набора модельных и измеренных с высоким спектральным разрешением атмосферных спектров. Это позволяет выявить систематические погрешности в параметрах линий, таких как интенсивность, положение центра линий, коэффициенты уширения давлением. Кроме того, усреднение разницы между измеренными спектрами и модельными по широкому набору спектров уменьшает влияние случайных погрешностей на результаты сравнения. Например, такой метод для валидации параметров линий поглощения применяется французскими исследователями, которые занимаются развитием и поддержкой спектроскопической БД GEISA. Для этого было создано специальное программное

обеспечение SPARTE [28]. Мы также применили этот метод для оценки параметров линий поглощения CH_4 в различных БД. Рассматривались солнечные спектры с марта по сентябрь 2015 г., измеренные в Коуровке, что дает возможность анализа параметров линий CH_4 при больших вариациях давления и температуры. Для сравнения было отобрано 1346 спектров с высоким отношением сигнала к шуму. Для каждой спектроскопической БД было рассчитано усредненное по 1346 спектрам различие измеренных спектров от модельных. При моделировании менялась только спектроскопическая информация о линиях CH_4 согласно различным версиям спектроскопических баз данных HITRAN, ATM и GEISA, а все остальные входные параметры оставались без изменений. Как видно из результатов, представленных на рис. 3, наилучшее согласие между измерениями и модельными спектрами наблюдается при использовании БД HITRAN2008 и ATM.

Некорректные параметры линий поглощения приводят к характерной форме разницы между измеренным и вычисленным спектрами, и по этой форме можно определить, какие параметры вносят наибольший вклад в погрешность. На рис. 4 приведен пример некорректных значений полуширины линий CH_4 в коэффициентах уширения воздухом

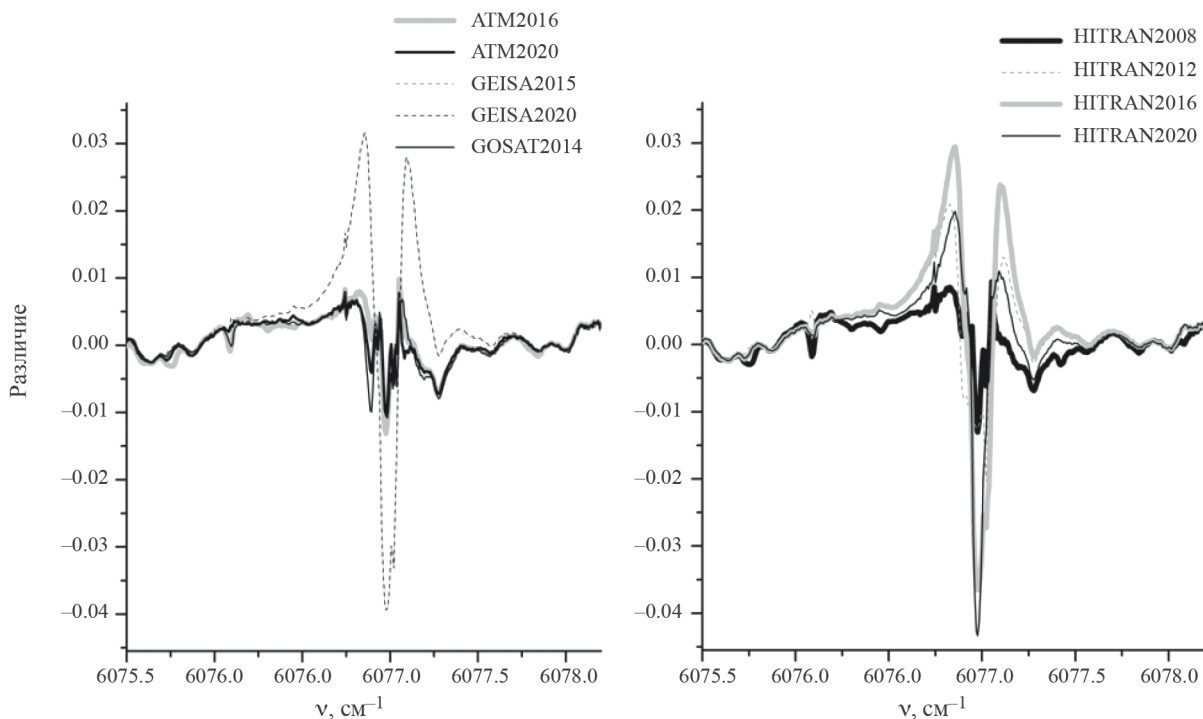


Рис. 4. Различие между измеренным солнечным спектром и модельными спектрами за счет некорректных значений коэффициентов уширения линий поглощения CH_4 в спектроскопических БД.

в GEISA2020, 2015 и HITRAN2012, 2016. Как видно из табл. 1, для линии основного изотополога метана с центром 6076.95 см^{-1} коэффициенты полуширины в случае уширения воздухом γ_{air} в выше перечисленных БД значительно отличаются от величин в других БД.

На рис. 5 показаны проблемы с интенсивностью линий CH_4 в HITRAN2012 и GEISA2020, GEISA2015, что приводит к сильному отличию от атмосферных измерений. Кроме того, в этих БД две соседние линии метана приводятся как одна линия, но с большой интенсивностью (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ CH_4 В АТМОСФЕРЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ БД

Из спектров солнечного излучения, измеренных на наземном фурье-спектрометре в Коуровке, определено содержание метана в столбе атмосферы с использованием различных спектроскопических БД по линиям поглощения CH_4 . В определении содержания метана участвовало 1346 выше указанных отобранных спектров с марта по сентябрь 2015 г. Обратная задача решалась при помощи пакета программ SFIT [26, 27] и метода оптимальных оценок [29]. А priori профили температуры, давления и концентрации атмосферных газов были взяты из

реанализа NCEP/NCAR и скорректированы на основе локальных измеренных данных (температуры, давления и влажности) у поверхности в момент регистрации спектров в Коуровке.

Для определения содержания CH_4 в атмосфере использовался спектральный диапазон $6000\text{--}6100 \text{ см}^{-1}$. В этом диапазоне основными мешающими атмосферными газами являются H_2O и CO_2 . Содержание этих газов одновременно определялось в других интервалах ближнего ИК-диапазона и корректировалось в прямой задаче.

На рис. 6а приведены результаты для среднемесячного содержания CH_4 в столбе атмосферы, полученные из измерений солнечного излучения наземным фурье-спектрометром в Коуровке с использованием различных БД по линиям поглощения CH_4 . Параметры линий поглощения других газов были взяты из HITRAN2020. Также на рис. 6а представлены спутниковые измерения метана ИК спектрометром AIRS [30], усредненные за месяц по данным Giovanni [31]. Спутниковые данные AIRS были получены ежедневно в дневное время с пространственным разрешением $1^\circ \times 1^\circ$. Наземные измерения солнечных спектров в Коуровке производились в безоблачные дни, поэтому усреднение содержания CH_4 за месяц производилось по меньшему количеству дней, что может приводить к отличию от среднемесячных данных AIRS.

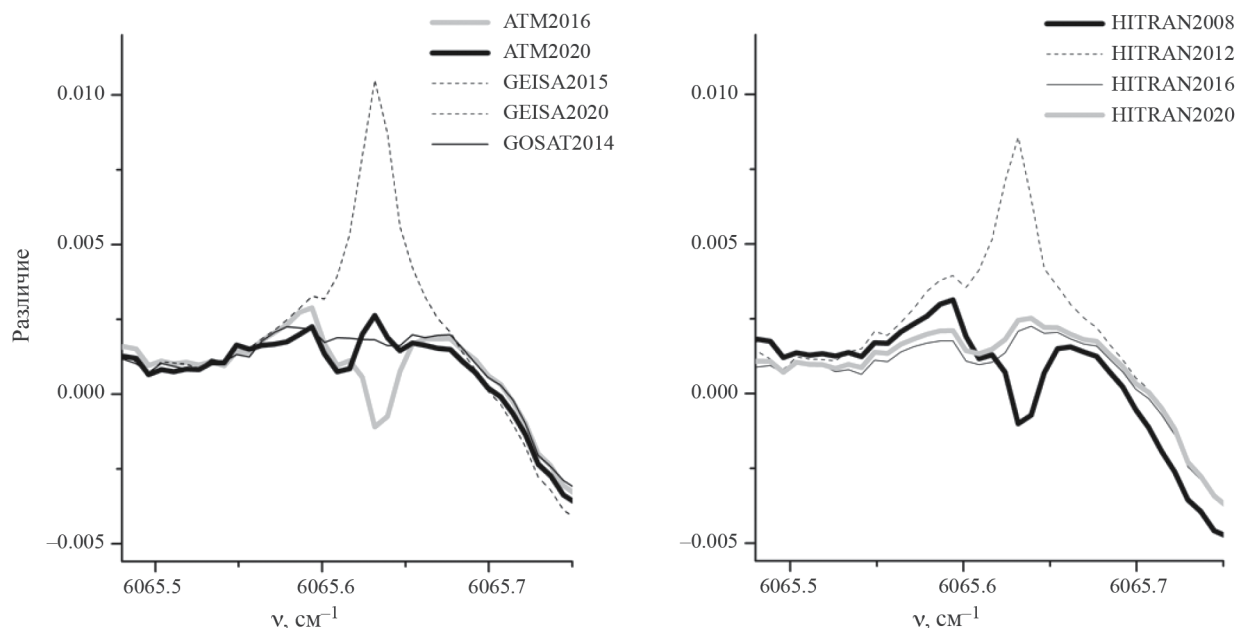


Рис. 5. Различие между измеренным солнечным спектром и модельными спектрами за счет некорректных значений интенсивности линий поглощения CH_4 в спектроскопических БД.

Таблица 1. Значения параметров линий поглощения CH_4 в различных спектроскопических БД: интенсивность S , положение центра линии ν , коэффициенты уширения воздухом γ_{air} и самоуширения γ_{self} , показатель температурной зависимости полуширины n , сдвиг центра линии, вызванный давлением δ

БД линий CH_4	ν , см^{-1}	S , $\text{см}^{-1}/(\text{молек. см}^{-2})$	γ_{air} , $\text{см}^{-1}/\text{атм}$	γ_{self} , $\text{см}^{-1}/\text{атм}$	n	δ , $\text{см}^{-1}/\text{атм}$
HITRAN2020	6076.953280	1.286E-21	0.0575	0.077	0.70	-0.012200
HITRAN2016	6076.953280	1.286E-21	0.0610	0.077	0.70	-0.012200
HITRAN2012	6076.953100	0.123E-20	0.0652	0.076	0.70	-0.002500
HITRAN2008	6076.954000	0.123E-20	0.0571	0.083	0.85	-0.001815
GOSAT2014	6076.953125	1.286E-21	0.0546	0.071	0.85	0.005300
GEISA2020	6076.953100	1.234E-21	0.0610	0.077	0.70	-0.012154
GEISA2015	6076.953100	1.234E-21	0.0610	0.077	0.70	-0.012154
ATM2020	6076.954000	1.226E-21	0.0571	0.079	0.85	-0.001000
HITRAN2020	6065.64752	2.127E-23	0.0643	0.081	0.68	-0.012100
	6065.65300	1.334E-23	0.0640	0.076	0.85	-0.012100
HITRAN2016	6065.64752	2.127E-23	0.0650	0.081	0.68	-0.012100
	6065.65300	1.334E-23	0.0631	0.076	0.85	-0.012100
HITRAN2012	6065.64790	0.422E-22	0.0657	0.079	0.73	-0.012000
HITRAN2008	6065.64010	0.259E-22	0.0670	0.083	0.85	-0.010382
	6065.65240	0.241E-22	0.0656	0.085	0.85	-0.010546
GOSAT2014	6065.64746	2.127E-23	0.0644	0.080	0.85	-0.010900
	6065.65283	1.334E-23	0.0631	0.076	0.85	-0.010900
GEISA2020	6065.64790	4.216E-23	0.0600	0.070	0.85	-0.012131
GEISA2015	6065.64790	4.216E-23	0.0600	0.070	0.85	-0.012131
ATM2020	6065.64700	2.127E-23	0.0650	0.081	0.68	-0.012100
	6065.65250	1.300E-23	0.0631	0.076	0.85	-0.012100

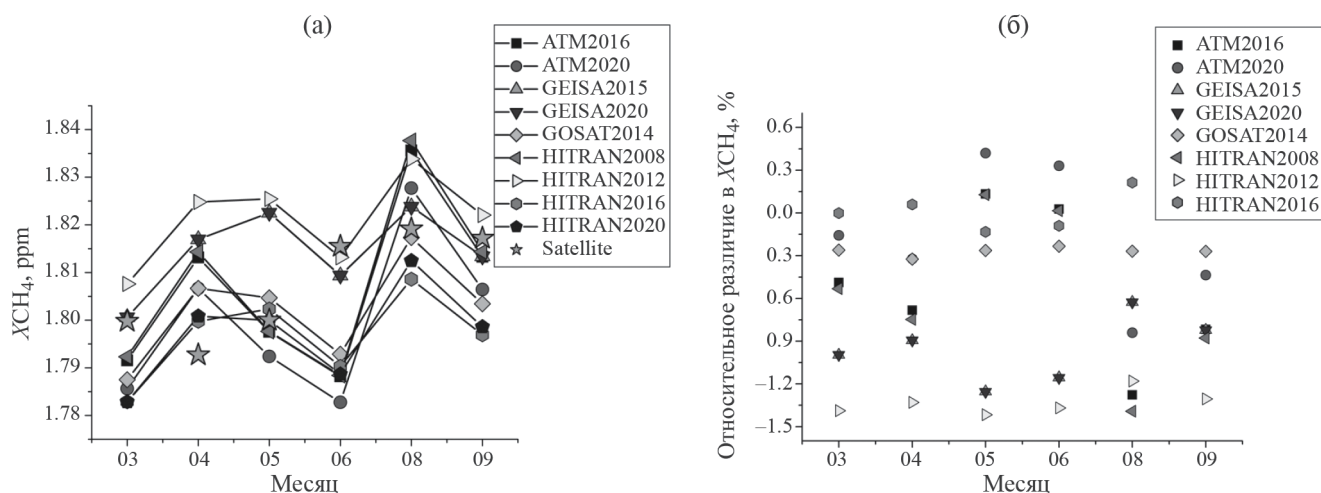


Рис. 6. Среднемесячное содержание CH₄ (а) в столбе атмосферы, определенное из измеренных спектров солнечного излучения в Коуровке при использовании линий поглощения CH₄ из различных спектроскопических БД и спутниковые измерения AIRS (звездочки на графике); относительное различие в содержании CH₄, определенном с HITRAN2020 и другими спектроскопическими БД (б).

Таблица 2. Среднеквадратичное отклонение рассчитанного спектра от измеренного RMS и критерий однородности χ^2 , усредненные по 1346 спектрам

БД линий CH ₄	RMS, %		χ^2	
	БД линий мешающих газов		БД линий мешающих газов	
	ATM2020	HITRAN2020	ATM2020	HITRAN2020
ATM2016	0.502	0.508	1.853	1.902
ATM2020	0.499	0.505	1.829	1.880
GEISA2015	0.563	0.568	2.328	2.369
GEISA2020	0.563	0.568	2.329	2.370
GOSAT2014	0.538	0.541	2.128	2.154
HITRAN2008	0.506	0.513	1.887	1.942
HITRAN2012	0.526	0.531	2.034	2.077
HITRAN2016	0.559	0.564	2.292	2.337
HITRAN2020	0.539	0.545	2.133	2.181

На рис. 6б приведено относительное отличие результатов определения содержания CH₄, полученных с использованием линий поглощения CH₄ из HITRAN2020, от результатов с другими БД. Различия в среднемесячном содержании метана за счет использования разных спектроскопических БД по линиям поглощения CH₄ достигают 1.5%, а в отдельных измерениях могут достигать 4% и более.

Мы сделали оценку спектроскопических БД по основным критериям качества решения обратной задачи: среднеквадратичное отклонение рассчитанного спектра от измеренного RMS и критерий однородности χ^2 . Минимальные значения этих критериев будут характеризовать «лучшую»

спектроскопическую БД для данного спектрального интервала, использованного при определении содержания CH₄.

Было рассчитано усредненное по 1346 спектрам значение RMS (отклонение рассчитанных спектров от измеренных) и критерий однородности χ^2 для каждой БД по линиям поглощения метана (табл. 2). Использование новой версии HITRAN2020 приводит к лучшему согласию измеренных спектров и модельных и к уменьшению величин RMS и χ^2 по сравнению с предыдущей версией HITRAN2016. Значения RMS были 0.54 для HITRAN2020 и 0.56, для HITRAN2016. Тем не менее наименьшее RMS (~ 0.5) наблюдалось для результатов, полученных

с линиями поглощения CH_4 из ATM2020, ATM2016 и старой версии HITRAN2008.

Было также интересно узнать, как будет влиять информация по линиям поглощения мешающих газов на решение обратной задачи определения содержания метана. В табл. 2 приведено сравнение результатов по критериям RMS и χ^2 при использовании линий поглощения мешающих газов из HITRAN2020 и ATM2020. В целом, RMS был немного ниже для ATM2020.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было выявлено, что имеются большие различия в атмосферном пропускании (более 0.1) между результатами моделирования с линиями поглощения CH_4 из различных спектроскопических баз данных, в частности, даже между двумя новыми версиями HITRAN2020 и GEISA2020.

Сравнение модельных расчетов с измеренными атмосферными спектрами показало, что в диапазоне 6000–6100 см^{-1} использование параметров линий CH_4 из новой версии HITRAN2020 по сравнению с предыдущей HITRAN2016 приводит к лучшему согласию с атмосферными измерениями, при этом усредненное по 1346 спектрам отклонение измеренных спектров от модельных RMS = 0.54 и 0.56, соответственно. Однако по критериям RMS и χ^2 наилучшее решение обратной задачи определения содержания CH_4 в атмосфере дает использование линий CH_4 из HITRAN2008 и ATM (RMS = 0.5).

Относительное различие в восстановленном значении среднемесячного атмосферного содержания CH_4 из измеренных солнечных спектров с использованием линий поглощения CH_4 из разных баз данных достигает 1.5%, а для отдельных измерений может превышать 4%.

Для дальнейшего повышения точности определения содержания метана дистанционными методами в ближнем ИК-диапазоне требуется уточнение параметров линий поглощения в спектроскопических БД.

Исследования Чесноковой Т. Ю., Ченцова А. В. выполнены при финансовой поддержке в рамках государственного задания ИОА СО РАН. Работы Грибанова К. Г., Задворных И. В., Захарова В. И. поддержаны Министерством высшего образования и науки РФ (проект № FEUZ-2024-0011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Masson-Delmotte V., Zhai P., Pirani A. et al.* IPCC, 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. doi:10.1017/9781009157896
2. *Forster P., Ramaswamy V., Artaxo P. et al.* 2007: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Chapter 2. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
3. *Prather M.J., Holmes C.D., Hsu J.* // Geophys. Res. Lett. 2012. V. 39. P. L09803. doi:10.1029/2012GL051440
4. *Holl G., Walker K.A., Conway S. et al.* // Atmos Meas Tech. 2016. V. 9. P. 1961–1980. https://doi.org/10.5194/amt-9-1961-2016
5. *Василенко И.А., Садовников С.А., Романовский О.А.* // Оптика атмосферы и океана. 2020. Т. 33. № 04. С. 298–301. DOI: 10.15372/AOO20200408
6. *Chesnokova T.Yu., Chentsov A.V., Rokotyay N.V. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 327. P. 171–179. DOI: 10.1016/j.jms.2016.07.001
7. *Chesnokova T.Yu., Makarova M.V., Chentsov A.V. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 254. 107187.
8. *Rothman L.S., Gordon, I.E., Barbe A. et al.* // Ibid. 2009. V. 110. P. 533–572.
9. *Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y. et al.* // Ibid. 2013. V. 130. P. 4–50.
10. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C. et al.* // Ibid. 2017. V. 203. P. 3–69.
11. *Gordon I.E., Rothman, L.S., Hargreaves, R.J. et al.* // Ibid. 2022. V. 277(10794). P. 1.
12. *Jacquinet-Husson N., Armante R., Scott N.A. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 327. P. 31.
13. *Delahaye T., Armante R., Scott N.A. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 2021. V. 380. P. 111510. https://doi.org/10.1016/j.jms.2021.111510
14. *Toon G.C.* ATM compilations from Geoffrey Toon (JPL). http://mark4sun.jpl.nasa.gov/toon/linelist/linelist.htm
15. *Toon G.C., Blavier J.F., Sung K. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2016. V. 182. P. 324. https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.05.021
16. *Nikitin A.V., Lyulin O.M., Mikhailenko S.N. et al.* // Ibid. 2015. V. 154. P. 63. https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2014.12.003
17. *Birk M., Wagner G., Loos J. et al.* ESA SEOM–IAS – spectroscopic parameters database 2.3 μm region // Technical Report. Scientific Exploitation of Operational Missions – Improved Atmospheric Spectroscopy Databases; 2017. https://doi.org/105281/zenodo1009126
18. *Nikitin A., Rodina A., Thomas X. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 253. P. 107061. https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2020.107061

19. *Predoi-Cross A., Brawley-Tremblay M., Brown L.R. et al.* // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 236. № 2. P. 201. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2006.01.013>
20. *Devi V., Benner D.C., Sung K. et al.* // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2016. V. 177. P. 152. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2015.12.009>
21. *Mitsel A.A., Ptashnik I.V., Firsov K.M. et al.* // *Atmospheric and Oceanic Optics.* 1995. V. 8. № 10. P. 847.
22. *Anderson G., Clough S., Kneizys F. et al.* AFGL Atmospheric Constituent Profiles (0–120 km). Air Force Geophysics Laboratory. AFGL-TR-86-0110. Environmental Research Paper. Hanscom AFB: MA 01736. 1986. № 954. 25 p.
23. *Gribanov K., Jouzel J., Bostikov V. et al.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2014. V. 14. P. 5943. <https://doi.org/10.5194/acp-14-5943-2014>
24. *Kalnay E., Kanamitsu M., Kistler R. et al.* The NCEP/NCAR40-year reanalysis project // *B. Am. Meteorol. Soc.* 1996. V. 77. P. 437.
25. <http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/reanalysis/>
26. *Palm M.* Theoretical background SFIT4 / Sfit4 Error Analysis Workshop. 2013.
27. *Rinsland C.P., Jones N.B., Connor B.J. et al.* // *J. Geophysical Research.* 1998. V. 103. P. 28197. <https://doi.org/10.1029/98JD02515>
28. *Armante R., Scott N., Crevoisier C. et al.* // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2016. V. 327. P. 180.
29. *Rodgers C.D.* Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice / World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2000.
30. <https://airs.jpl.nasa.gov/>
31. <https://giovanni.gsfc.nasa.gov/>

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 535.34

ПАРАМЕТРЫ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ
В СПЕКТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ 4500–4700 см^{-1} ¹

© 2024 г. В. М. Дейчули^{a, *}, Т. М. Петрова^{a, **}, А. М. Солодов^{a, ***}, А. А. Солодов^a,
Т. Ю. Чеснокова^a, А. В. Ченцов^a

^aИнститут оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН, Томск, Россия

*e-mail: dvm91@yandex.ru

**e-mail: tanja@iao.ru

***e-mail: solodov@iao.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 11.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

В области 4500–4700 см^{-1} на фурье-спектрометре IFS125 HR зарегистрированы линии поглощения молекулы воды, уширенные давлением атмосферного воздуха. Определены параметры линий поглощения H_2O для контура Фойгта и модифицированного профиля Фойгта, учитывающего зависимость уширения от скоростей сталкивающихся молекул. Сделаны расчеты атмосферного пропускания с использованием параметров линий поглощения H_2O из различных версий спектроскопических баз данных HITRAN и GEISA и с нашими новыми параметрами линий H_2O . Показано, что использование наших новых данных по параметрам линий поглощения H_2O позволяет улучшить согласие между модельными и измеренными атмосферными спектрами.

Ключевые слова: водяной пар, параметры линий поглощения, фурье-спектрометр, моделирование атмосферного пропускания

DOI: 10.31857/S0044453724060063, EDN: PYAOLJ

ВВЕДЕНИЕ

Ближний ИК-диапазон часто используется для определения содержания парниковых газов CO_2 , CH_4 , CO и H_2O в атмосфере дистанционными методами. Кроме того, измерения атмосферных солнечных спектров в коротковолновой части ИК (SWIR) диапазона одновременно с тепловым диапазоном позволяют более точно определять высотные профили концентрации водяного пара, т. к. SWIR измерения более чувствительны к содержанию H_2O в нижней тропосфере и у поверхности Земли и других планет [1, 2].

Спектральный диапазон 4500–4700 см^{-1} содержит полосы поглощения H_2O , где имеются интервалы, в которых линии поглощения H_2O почти не перекрываются с линиями поглощения других газов, поэтому он может быть использован для определения содержания водяного пара в атмосфере. Однако различия в исходной информации по параметрам линий поглощения, представленных в современных спектроскопических базах данных [3, 4] и оригинальных работах, могут приводить

к значимым неопределенностям в результатах определения общего содержания водяного пара из атмосферных солнечных спектров, измеренных на наземном фурье-спектрометре [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения спектров поглощения молекулы воды в спектральном диапазоне 4500–4700 см^{-1} , уширенных давлением атмосферного воздуха, были выполнены с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS125HR [6]. В качестве излучателя в спектрометре использовался вольфрамовый источник света, регистрация излучения осуществлялась с помощью InSb детектора. Была использована многоходовая газовая кювета с базой 30 м. Для того чтобы отношение сигнал/шум не менялось для исследуемых линий поглощения, длина пути варьировалась от 27869 до 72441 см. Давление буферного газа менялось от 0.115 до 0.592 атм. Все измерения проводились при температуре ~ 301 К и спектральном разрешении 0.008–0.01 см^{-1} . Это разрешение ниже, чем полная ширина линий в наших экспериментальных условиях. Пробы водяного пара готовились из дважды перегнанной и дегазированной жидкой воды. Для того

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

Таблица 1. Условия регистрации спектров поглощения молекулы воды, уширенных давлением атмосферного воздуха

N	$\Delta\nu$, см^{-1}	$P_{\text{H}_2\text{O}}$, атм	$P_{\text{в}}$, атм	l , см	T , К
1	0.008	0.0156	0.115	27869	301.4
2	0.010	0.0149	0.226	39087	301.3
3	0.010	0.0153	0.339	50205	301.4
4	0.010	0.0154	0.455	61323	301.5
5	0.010	0.0152	0.592	72441	301.2

Обозначения: N – номер спектра, $\Delta\nu$ – спектральное разрешение, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление паров воды, $P_{\text{в}}$ – давление воздуха, l – длина пути, T – температура.

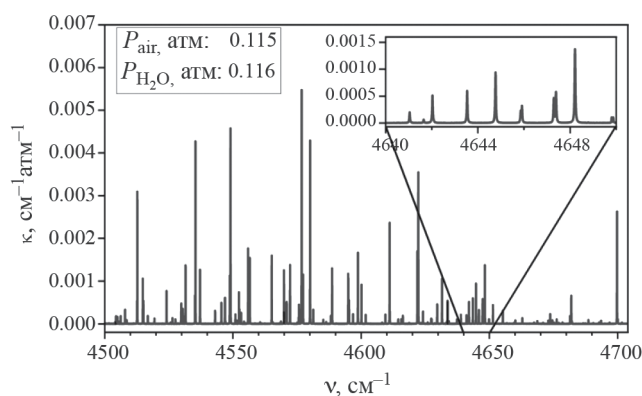


Рис. 1. Спектр поглощения молекулы воды, уширенной давлением воздуха в спектральном диапазоне 4500–4700 см^{-1} ; ν – волновое число, k – коэффициент поглощения.

чтобы избежать образования конденсата на окнах и стенках оптической кюветы парциальное давление водяного пара было выбрано равным $\sim 65\%$ от давления насыщенного пара. Для стабилизации давления и температуры газа сканирование начиналось через несколько часов (около 2) после заполнения газом кюветы. Давление паров воды определялось с помощью датчика MKS Baratron, имеющего паспортную погрешность 0.25%, измерение давления H_2O –атмосферный воздух смесей производилось датчиком DVR5 с диапазоном измерения давления 0–1013 мбар и погрешностью 1 мбар. Температура измерялась тремя термометрами, помещенными в разных частях кюветы. Неопределенность измерения температуры оценивалась в 0.2 К. Диаметр апертуры интерферометра был установлен в соответствии с разрешением спектрометра и составлял 1.15 мм. Аподизация была выполнена с помощью функции boxcar. Для улучшения отношения сигнала к шуму при измерении спектров поглощения для каждого давления буферного газа проводились 3000

сканирований и для наиболее сильных линий это отношение составляло 6000. Все экспериментальные условия приведены в табл. 1.

На рис. 1 в качестве примера приведен спектр поглощения молекулы воды в спектральном интервале 4500–4700 см^{-1} , зарегистрированный при давлении паров воды 0.0156 атм и давлении атмосферного воздуха 0.115 атм

Для первичной обработки спектров (получение спектров поглощения молекулы воды) использовался пакет программ OPUS6.5 (<https://www.bruker.com/products/infrared-near-infrared-and-ramanspectroscopy/opus-spectroscopy-software.html>).

Регистрация спектров поглощения молекулы воды при пяти значениях давления атмосферного воздуха позволила применять процедуру одновременной обработки спектров с помощью метода наименьших квадратов. Для определения параметров линий использовались как традиционный контур Фойгта (V), так модифицированный профиль Фойгта, учитывающий зависимость уширения и сдвига от скоростей поглощающих молекул (SDV). Для расчета с помощью SDV контуры был использован алгоритм, приведенный в работах [7, 8]. Определялись следующие параметры спектральных линий: положение центра, интенсивность, коэффициенты самоуширения, коэффициенты уширения, сдвига, индуцированного давлением атмосферного воздуха, и параметры, учитывающие квадратичную зависимость уширения и сдвига от скорости активной молекулы. Так как давление паров воды во всех образцах менялось не значительно, то коэффициенты сдвига, вызванные собственным давлением, приравнивались нулю.

Погрешность определения параметров линий зависит от погрешности измерения давления, температуры, оптической длины и погрешности, возникающей при подгонке контура спектральной линии. Наибольший вклад в погрешность определения интенсивности и коэффициентов уширения дают ошибки моделирования. Вклад ошибок, связанных с измерением давления, температуры и оптической длины, в общую неопределенность не превышал 1%. Оценки показали, что для изолированных линий поглощения H_2O , зарегистрированных с высоким отношением сигнал/шум, погрешность определения интенсивности и коэффициентов уширения не превышала 1.5%. Более подробный анализ погрешностей определения параметров линий поглощения приведен в [6].

В спектральной области 4500–4700 см^{-1} определены параметры для 180 линий поглощения молекулы воды, большинство из которых принадлежат колебательно-вращательной полосе $3\nu_2$. Пример аппроксимации для одной из исследованных линий поглощения молекулы воды с помощью двух моделей формы контура (V и SDV) показан на рис. 2. Панель справа показывает разность между экспериментальными

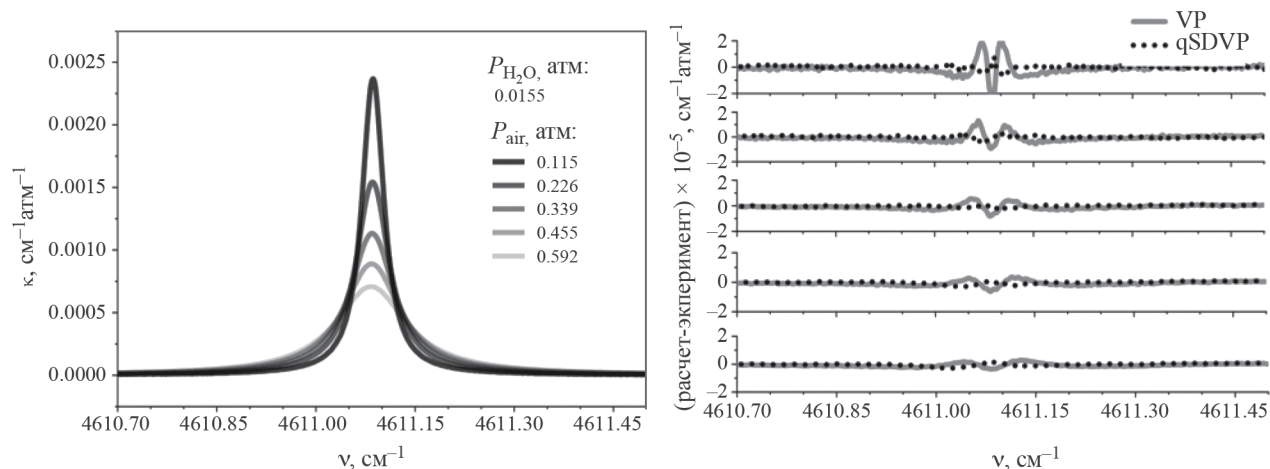


Рис. 2. Линия поглощения молекулы воды $[2\ 1\ 2] \rightarrow [1\ 0\ 1]$ колебательно-вращательной полосы $3\nu_2$, уширенная давлением атмосферного воздуха.

и рассчитанными спектрами для этих профилей. Из рис. 2 следует, что рассчитанные спектры хорошо совпадают с экспериментальными при аппроксимации SDV контуром – на графиках отклонений видна лишь шумовая компонента экспериментального сигнала. Среднеквадратичное отклонение при использовании V контура равно $1.74 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, а SDV профиля – $7.11 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

Базы спектроскопической информации HITRAN и GEISA [3, 4] достаточно часто используются для расчетов пропускания атмосферы Земли, поэтому представляет интерес сравнение полученных параметров линий поглощения молекулы воды с данными из [3]. Положения центров линий поглощения молекулы воды в исследуемом спектральном интервале определены хорошо. Согласно “reference code” базы HITRAN они представлены результатами двух работ [9, 10], данные из [9] соответствуют наиболее сильным линиям. Значения интенсивностей представлены вариационными расчетами из работ [11, 12], а коэффициенты уширения и сдвига линий поглощения молекулы воды, уширенных давлением атмосферного воздуха, – экспериментальной работой [13] и расчетами авторов [14]. На рис. 3 и 4 показано сравнение интенсивностей, коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения H_2O , уширенных давлением атмосферного воздуха. Из рис. 3 следует, что измеренные интенсивности хорошо согласуются со значениями из [3], так среднее значение отношения интенсивностей составило $\langle S_{\text{данная работа}}/S_{\text{HITRAN2020}} \rangle = 0.996 \pm 0.009$. Для коэффициентов уширения и сдвига наблюдаются некоторые отличия: отношения $\gamma_{\text{данная работа}}/\gamma_{[3]}$ и $\delta_{\text{данная работа}}/\delta_{[3]}$ меняются от 0.88 до 1.315 и от –16.143 до 7.151 соответственно, среднеквадратичное отклонение равно $\langle \gamma_{\text{данная работа}}/\gamma_{[3]} \rangle = 1.028 \pm 0.074$.

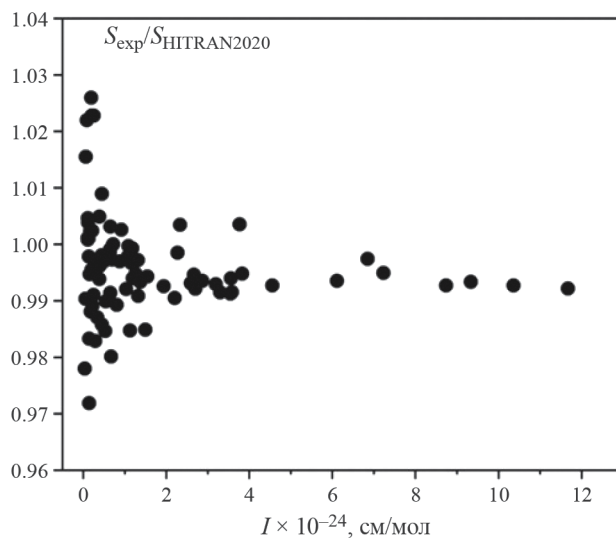


Рис. 3. Сравнение интенсивностей линий поглощения молекулы воды (колебательно-вращательная полоса $3\nu_2$) с данными, представленными в [3].

Валидация новых данных по параметрам линий поглощения H_2O с использованием измеренных атмосферных солнечных спектров

Одним из значимых критериев оценки качества спектроскопической информации по линиям поглощения атмосферных газов является сравнение модельных и измеренных атмосферных спектров. Мы провели сравнение модельных спектров, вычисленных с использованием параметров линий H_2O из новых версий спектроскопических баз данных HITRAN и GEISA и наших параметров линий поглощения H_2O , с атмосферными солнечными спектрами, измеренными на наземном фурье-спектрометре

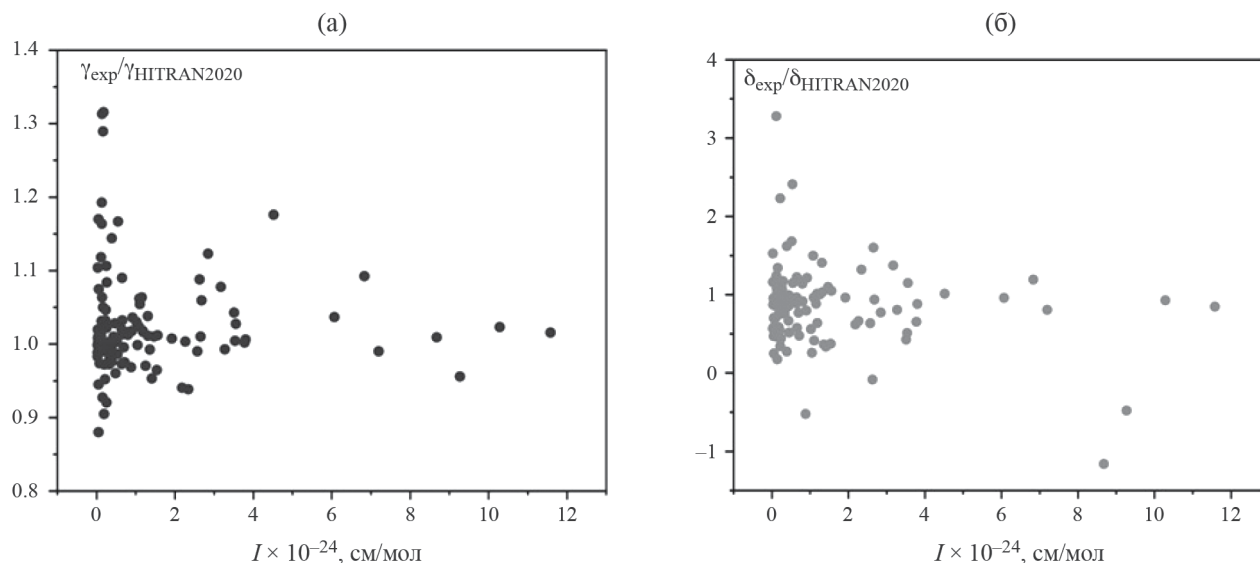


Рис. 4. Сравнение коэффициентов уширения (а) и сдвига линий поглощения (б) молекулы воды, уширенных давлением атмосферного воздуха (колебательно-вращательная полоса $3\nu_2$) с данными, представленными в [3].

в Коуровской астрономической обсерватории [15] со спектральным разрешением 0.02 см^{-1} .

Моделирование осуществлялось с использованием программы SFIT4 [16, 17] и высотных профилей температуры, давления и концентрации основных поглощающих газов, взятых из реанализа NCEP/NCAR [18, 19], которые были дополнены локальными данными температуры, влажности и давления во время измерений в Коуровке. Атмосферные профили в реанализе NCEP/NCAR получены с временным разрешением 4 раза в сутки и глобальным покрытием на основе спутниковых и аэрологических наблюдений.

В спектральном диапазоне $4500\text{--}4600 \text{ см}^{-1}$ в атмосфере кроме сильных линий поглощения H_2O присутствуют также линии CO_2 и CH_4 , которые могут перекрываться с исследуемыми линиями H_2O . Поэтому, кроме общего содержания (ОС) H_2O одновременно определялось ОС CO_2 в диапазоне $6180\text{--}6260 \text{ см}^{-1}$ и содержание CH_4 в диапазоне $6000\text{--}6100 \text{ см}^{-1}$, чтобы учесть более точно их концентрацию при моделировании в прямой задаче в рассматриваемом спектральном диапазоне $4500\text{--}4600 \text{ см}^{-1}$. В расчетах также учитывался внеатмосферный спектр излучения Солнца.

Моделирование показало, что при большом содержании водяного пара в атмосфере, как, например, в измерениях 29 мая 2015 г. в Коуровке, использование наших новых измеренных параметров линий поглощения H_2O для контура Фойгта позволяет повысить согласие модельных спектров с атмосферными измерениями (рис. 5). В диапазоне $4500\text{--}4600 \text{ см}^{-1}$ среднеквадратичное различие модельных спектров от измеренных атмосферных

солнечных спектров для наших параметров линий H_2O было наименьшим ($\text{RMS} = 0.38\%$) по сравнению с HITRAN2020 ($\text{RMS} = 0.42\%$), HITRAN2016 ($\text{RMS} = 0.47\%$) и GEISA2020 ($\text{RMS} = 0.55\%$).

На рис. 6 приведены спектральные интервалы, в которых наблюдаются заметные различия между измеренным атмосферным солнечным спектром и модельными спектрами, вычисленными с использованием HITRAN2020, HITRAN2016, GEISA2020 и нашими данными. Как видно из рис. 6, лучшее согласие между измерениями и модельным спектром в областях около 4504.4 см^{-1} и 4577.3 см^{-1} было при использовании наших данных по линиям поглощения H_2O . Также достаточно хорошо согласуются с атмосферными измерениями результаты, полученные с использованием линий H_2O из HITRAN2020.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На фурье-спектрометре IFS125 HR зарегистрированы спектры поглощения водяного пара в области $4500\text{--}4700 \text{ см}^{-1}$ и определены параметры для 180 линий поглощения H_2O , уширенных давлением атмосферного воздуха, с помощью контура Фойгта и модифицированного профиля Фойгта, учитывающего зависимость уширения от скоростей сталкивающихся молекул. Параметры линий поглощения, полученные с помощью модифицированного контура Фойгта, определены впервые.

Проведено моделирование атмосферного пропускания солнечного излучения с использованием наших данных по параметрам линий поглощения H_2O и спектроскопических баз данных HITRAN2020, HITRAN2016 и GEISA2020. Сравнение модельных

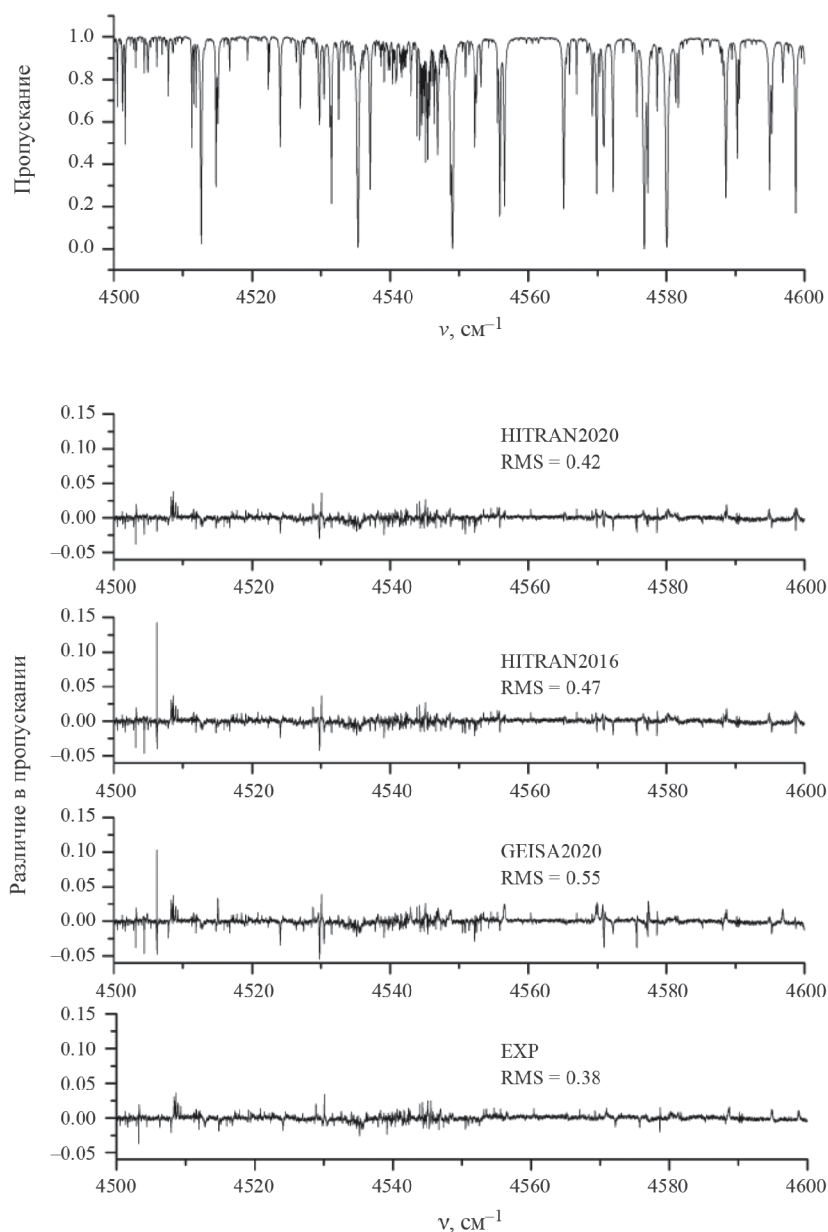


Рис. 5. Атмосферный солнечный спектр, измеренный на наземном фурье-спектрометре, и различие измеренного спектра от спектров, вычисленных с нашими параметрами линий H_2O (EXP) и линиями H_2O из спектроскопических баз данных HITRAN2020, HITRAN2016 и GEISA2020. Коуровка. 29.05.2015.

спектров с измеренными атмосферными солнечными спектрами в диапазоне $4500\text{--}4600\text{ см}^{-1}$ показало хорошее согласие атмосферных измерений с модельными результатами, полученными с нашими данными по линиям H_2O , при этом среднеквадратичное отклонение RMS измеренных спектров от модельных было наименьшим по сравнению с выше перечисленными базами данных при большом содержании водяного пара в атмосфере. Также моделирование с новой версией HITRAN2020 в этом спектральном диапазоне улучшает согласие

измерений и расчетов атмосферного пропускания по сравнению с предыдущей версией HITRAN2016.

Дополнительную информацию о параметрах линии поглощения молекулы воды, уширенных давлением атмосферного воздуха, в спектральном диапазоне $4500\text{--}4700\text{ см}^{-1}$ можно получить у авторов.

Авторы выражают благодарность В. И. Захарову, К. Г. Грибанову, И. В. Задворных и Н. В. Рокотяну за предоставленные атмосферные солнечные спектры, измеренные на фурье-спектрометре в Коуровской астрономической обсерватории.

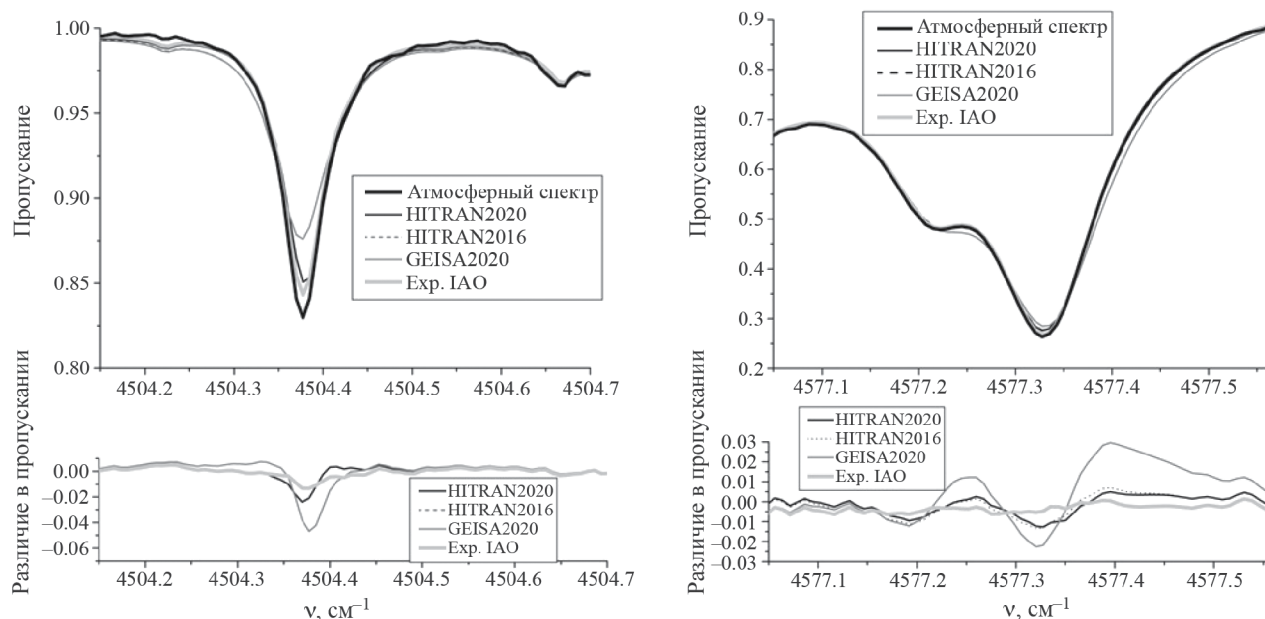


Рис. 6. Спектральные интервалы с выраженным различием между измеренным атмосферным спектром и модельными спектрами. Коуровка. 29.05.2015.

Исследования выполнены при финансовой поддержке в рамках Российского научного фонда № 22-77-00062 и государственного задания ИОА СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trent T., Boesch H., Somkuti P., Scott N.A. // Remote Sensing. 2018. V. 10. № 9. P. 1469. <https://doi.org/10.3390/rs10091469>
2. Montmessin F., Ferron S. // EPSC Abstracts (European Planetary Science Congress). 2017. V. 11. EPSC2017-221.
3. Gordon I.E., Rothman, L.S., Hargreaves, R.J. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 277(10794). P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107949>
4. Delahaye T., Armante R., Scott N.A. et al. // J. Mol. Spectrosc. 2021. V. 380. P. 111510. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2021.111510>
5. Chesnokova T.Yu., Chentsov A.V., Firsov K.M. // J. Appl. Remote Sens. 2020. V. 14. № 3. P. 034510. DOI: 10.1117/1.JRS.14.034510
6. Deichuli V.M., Petrova T.M., Solodov A.M. et al // Mol. Phys. 2023. V. 121. P. 15 <https://doi.org/10.1080/00268976.2023.2216133>
7. Ngo N.H., Lisak D., Tran H., Hartmann J.-M. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 2013. V. 129. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.05.034>
8. Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.-M. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 2013. V. 129. P. 199–203. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.06.015>
9. Toth R.A. <https://mark4sun.jpl.nasa.gov/h2o.html>
10. Furtenbacher T., Tóbiás R., Tennyson J. et al // J Phys Chem Ref Data. 2020. V. 49. P. 043103. doi: 10.1063/5.0030680
11. Lodi L., Tennyson J., Polyansky O.L. // J. Chem. Phys. 208. V. 135. P. 034113. <https://doi.org/10.1063/1.3604934>
12. Conway E.K., Gordon I.E., Kyuberis A.A. et al // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 2020. V. 241. P. 106711. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.106711>
13. Jenouvrier A., Daumont L., Régalia-Jarlot L. // Ibid. 2007. V. 105. P. 326. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2006.11.007>
14. Gamache R.R. private communication
15. Gribanov K., Jouzel J., Bastrikov V. et al // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14. P. 5943–5957. <https://doi.org/10.5194/acp-14-5943-2014>
16. Hase F., Hannigan J.W., Coffey M.T. et al // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2004. V. 87. P. 2552. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2003.12.008>
17. Palm M. Theoretical background SFIT4 // Sfit4 Error Analysis Workshop. 2013.
18. NOAA/ESRL Physical Sciences Division, “The NCEP/NCAR Reanalysis Project.” [<http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/reanalysis/>].
19. Kalnay E., Kanamitsu M., Kistler R. et al. // B. Am. Meteorol. Soc. 1996. V. 77. P. 437. [https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1996\)077<0437:TNYRP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(1996)077<0437:TNYRP>2.0.CO;2)

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 539.194

КОЭФФИЦИЕНТЫ СДВИГА ЛИНИЙ ОКСИДА СЕРЫ ДАВЛЕНИЕМ
УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ: ПОЛОСА $\nu_1+\nu_3^1$

© 2024 г. Т. А. Невзорова^{а, *}, А. С. Дударёнок^{а, **}, Н. А. Лаврентьев^{а, ***}, А. Д. Быков^{а, ****},
Н. Н. Лаврентьева^{а, *****}

^аИнститут оптики атмосферы им. ак. В. Е. Зуева СО РАН

634055, Томск, Россия

*e-mail: taalen@iao.ru

**e-mail: dudaryon@iao.ru

***e-mail: lnick@iao.ru

****e-mail: bykov@iao.ru

*****e-mail: lnn@iao.ru

Поступила в редакцию 09.11.2023 г.

После доработки 09.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Представлены рассчитанные при комнатной температуре коэффициенты сдвига линий оксида серы давлением углекислого газа в полосе $\nu_1+\nu_3$ с вращательными квантовыми числами J от 0 до 70 и K_a от 0 до 20. Данные получены с использованием полуэмпирического метода, основанного на ударной полуклассической теории уширения и модифицированного включением в расчетную схему корректирующего фактора. Результаты расчетов находятся в хорошем согласии с литературными данными.

Ключевые слова: параметры контура линии, сдвиг линии, оксид серы, углекислый газ

DOI: 10.31857/S0044453724060074, **EDN:** PXUXEH

ВВЕДЕНИЕ

Информация об ударных параметрах контура спектральных линий оксида серы при уширении углекислым газом представляет интерес для исследований эволюции и свойств углекислых атмосфер планет земной группы и экзопланет [1]. Поскольку сернистый и углекислый газы являются газами вулканического происхождения, коэффициенты уширения и сдвига линий SO_2 давлением CO_2 важны в задачах мониторинга газов в атмосфере Земли.

Традиционно в базе спектроскопической информации HITRAN [2] размещались сдвиги линий, индуцированные только давлением воздуха. В 2016 г. для расширения возможностей использования HITRAN для планетарных исследований в банк были добавлены параметры контура линий, индуцированные давлением углекислого газа, для нескольких молекул, в том числе для оксида серы [3]. Однако, поскольку к тому моменту не были опубликованы сдвиги линий $\text{SO}_2\text{-CO}_2$, то их значения были приняты равными нулю. При последнем обновлении [4] в базе были

размещены экспериментальные [5] и полуэмпирические данные.

Несмотря на важность изучения параметров контура линий оксида серы как для астрофизических, так и земных исследований, к настоящему времени имеется только одна работа [5], где приводятся коэффициенты сдвига линий $\text{SO}_2\text{-CO}_2$. В этой работе [5] данные были получены на фурье-спектрометре Bruker IFS125 HR с разрешением $0.002\text{--}0.003\text{ см}^{-1}$ и отношением сигнала к шуму 1500 в области $2450\text{--}2530\text{ см}^{-1}$. Параметры линий были восстановлены с помощью процедуры мультиспектральной подгонки [6,7], в которой нелинейный метод наименьших квадратов применялся одновременно к спектрам, зарегистрированным в различных экспериментальных условиях. Были определены параметры для 1421 линии в полосе $\nu_1+\nu_3$ и для 254 линий в горячей полосе $\nu_1+\nu_2+\nu_3-\nu_2$ основной изотопической модификации $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, а также для 116 линий полосы $\nu_1+\nu_3$ изотополога $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ [5]. Сдвиги малы для абсолютного большинства линий, в среднем они составляют $\sim 0.003\text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$. Статистическая погрешность определения сдвигов линий достаточно велика (достигает 100%). К основным

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года

источникам неопределенностей относятся положение базовой линии, возмущение из-за соседних линий и неопределенность измерений парциальных давлений оксида серы и углекислого газа. Неопределенности подгонки коэффициента сдвига давлением CO_2 во многих случаях довольно велики из-за сильного перекрытия линий [5]. Разброс значений сдвигов линий в полосе $\nu_1 + \nu_3$ для основной изотопической модификации $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ составляет от -0.03363 до $0.02142 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$, при этом вращательные квантовые числа нижнего состояния J и K_a находятся в пределах от 0 до 70 и от 0 до 21 соответственно. Величины сдвигов линий в горячей полосе $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ варьируются в диапазоне от -0.03748 до $0.0293 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$, квантовые числа J и K_a – от 12 до 47 и от 0 до 13 соответственно. Коэффициенты сдвига линий в полосе $\nu_1 + \nu_3$ изотополога $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ – от -0.07288 до $0.03015 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$, квантовые числа J и K_a – от 4 до 36 и от 0 до 13 соответственно. У экспериментальных данных не наблюдаются четких зависимостей от вращательных квантовых чисел J и K_a .

В нашей предыдущей работе [8] были представлены результаты расчетов при комнатной температуре коэффициентов уширения линий SO_2 давлением CO_2 для двух массивных списков колебательно-вращательных переходов. В первом списке даны параметры для всех переходов А-типа, представленных в банке HITRAN. Во втором списке содержатся данные для всех возможных переходов в Р-, Q-, R-ветвях перпендикулярной полосы $\nu_1 + \nu_3$ (вращательные квантовые числа $J=0-100$, $K_a=0-20$, $|\Delta K_a|=0,2,4$). В данной работе мы рассчитали коэффициенты сдвига ~ 1400 линий SO_2 давлением CO_2 в полосе $\nu_1 + \nu_3$.

В следующем разделе представлены описание методики и детали расчетов. В разделе 3 приводятся результаты вычислений коэффициентов сдвига линий SO_2 давлением CO_2 при комнатной температуре, в последнем разделе – некоторые выводы и перспективы дальнейших исследований.

МЕТОДИКА И ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

В данной работе для вычислений использовался полуэмпирический метод [9], основанный на ударной полуклассической теории уширения и модифицированный включением в расчетную схему корректирующего фактора. В рамках подхода сдвиг спектральной линии, соответствующий переходу $i \rightarrow f$, описывается формулой:

$$\delta_{if} = B(i, f) + \sum_{i'} D^2(ii' | l) P_l(\omega_{ii'}) + \sum_{f'} D^2(ff' | l) P_l(\omega_{ff'}), \quad (1)$$

где

$$B(i, f) = -\frac{n}{c} \frac{3\pi}{8\hbar\nu} \alpha_2 \left[(\mu_f^2 - \mu_i^2) + \frac{3I_2(\alpha_f - \alpha_i)}{2(I + I_2)} \right] \times \sum_p \rho(p) \int_0^\infty \nu F(\nu) b_0^{-3}(\nu, p, i, f) d\nu, i, f -$$

квантовые числа начального и конечного состояний поглощающей молекулы, $D^2(ii'|l)$ и $D^2(ff'|l)$ – силы дипольных ($l=1$), квадрупольных ($l=2$) переходов, $P_l(\omega_{ii'})$ и $P_l(\omega_{ff'})$ – функции эффективности для каналов рассеяния $i \rightarrow i'$ и $f \rightarrow f'$, n – число молекул буферного газа в единице объема, ν – относительная скорость сталкивающихся молекул, α_2 – средняя дипольная поляризуемость уширяющей молекулы, μ_i , μ_f и α_i , α_f – дипольные моменты и средние дипольные поляризуемости поглощающей молекулы в начальном и конечном состояниях, I и I_2 – потенциалы ионизации поглощающей и уширяющей молекул, $\rho(p)$ – заселенность уровня p уширяющей молекулы, $F(\nu)$ – функция распределения Максвелла, $b_0(\nu, p, i, f)$ – параметр прерывания из теории Андерсона [10,11].

В расчетах коэффициентов сдвига линий для системы SO_2 - CO_2 учитывались электростатические (диполь-квадрупольные, квадруполь-квадрупольные) и поляризационные взаимодействия. Величины мультипольных моментов, потенциалы ионизации и средние дипольные поляризуемости поглощающей и уширяющей молекул SO_2 и CO_2 , необходимые при вычислениях сдвигов линий, взяты из работ [12–16] (табл. 1). Поскольку в литературе нет данных по значениям α_f для молекулы SO_2 в возбужденном состоянии, мы подобрали α_f , исходя из сравнения вычисленных и экспериментальных [5] коэффициентов сдвига линий, получили $\alpha_f = 4.001 \text{ \AA}^3$. Расчеты выполнялись для комнатной температуры $T = 296 \text{ К}$.

Существенный вклад в величину сдвига линий оксида серы в полосе $\nu_1 + \nu_3$ вносят поляризационные взаимодействия, входящие в изотропную часть потенциала $S_1(b)$, а именно первое слагаемое $B(i, f)$ в формуле (1): первая часть обусловлена индукционными, а вторая – дисперсионными взаимодействиями, причем последние дают преобладающий

Таблица 1. Молекулярные параметры, использованные при расчетах

Молекула	μ , Д	Θ , Д· \AA	I , эВ	α , \AA^3
SO_2	1.61	4.4	12.34	3.78
CO_2	0	-4.02	13.79	2.59

Обозначения: μ – дипольный момент, Θ – квадрупольный момент, I – потенциал ионизации, α – средняя дипольная поляризуемость.

Таблица 2. Коэффициенты сдвига δ линий SO_2 давлением CO_2 в полосе $\nu_1+\nu_3$

$J' K_a' K_c' \leftarrow J'' K_a'' K_c''$	$\delta, \text{см}^{-1}\text{атм}^{-1}$	$J' K_a' K_c' \leftarrow J'' K_a'' K_c''$	$\delta, \text{см}^{-1}\text{атм}^{-1}$	$J' K_a' K_c' \leftarrow J'' K_a'' K_c''$	$\delta, \text{см}^{-1}\text{атм}^{-1}$
2 0 2 \leftarrow 1 0 1	-0.00542	36 0 36 \leftarrow 35 0 35	-0.00379	70 0 70 \leftarrow 69 0 69	-0.00326
4 0 4 \leftarrow 3 0 3	-0.00515	38 0 38 \leftarrow 37 0 37	-0.00298	72 0 72 \leftarrow 71 0 71	-0.00305
6 0 6 \leftarrow 5 0 5	0.00334	40 0 40 \leftarrow 39 0 39	-0.00247	74 0 74 \leftarrow 73 0 73	-0.00371
8 0 8 \leftarrow 7 0 7	0.00215	42 0 42 \leftarrow 41 0 41	-0.00380	76 0 76 \leftarrow 75 0 75	-0.00324
10 0 10 \leftarrow 9 0 9	-0.00020	44 0 44 \leftarrow 43 0 43	-0.00281	78 0 78 \leftarrow 77 0 77	-0.00329
12 0 12 \leftarrow 11 0 11	-0.00029	46 0 46 \leftarrow 45 0 45	-0.00322	80 0 80 \leftarrow 79 0 79	-0.00352
14 0 14 \leftarrow 13 0 13	-0.00002	48 0 48 \leftarrow 47 0 47	-0.00346	82 0 82 \leftarrow 81 0 81	-0.00328
16 0 16 \leftarrow 15 0 15	-0.00048	50 0 50 \leftarrow 49 0 49	-0.00276	84 0 84 \leftarrow 83 0 83	-0.00365
18 0 18 \leftarrow 17 0 17	0.00035	52 0 52 \leftarrow 51 0 51	-0.00399	86 0 86 \leftarrow 85 0 85	-0.00344
20 0 20 \leftarrow 19 0 19	-0.00099	54 0 54 \leftarrow 53 0 53	-0.00314	88 0 88 \leftarrow 87 0 87	-0.00332
22 0 22 \leftarrow 21 0 21	-0.00107	56 0 56 \leftarrow 55 0 55	-0.00277	90 0 90 \leftarrow 89 0 89	-0.00367
24 0 24 \leftarrow 23 0 23	-0.00057	58 0 58 \leftarrow 57 0 57	-0.00380	92 0 92 \leftarrow 91 0 91	-0.00345
26 0 26 \leftarrow 25 0 25	-0.00255	60 0 60 \leftarrow 59 0 59	-0.00303	94 0 94 \leftarrow 93 0 93	-0.00342
28 0 28 \leftarrow 27 0 27	-0.00183	62 0 62 \leftarrow 61 0 61	-0.00322	96 0 96 \leftarrow 95 0 95	-0.00358
30 0 30 \leftarrow 29 0 29	-0.00242	64 0 64 \leftarrow 63 0 63	-0.00343	98 0 98 \leftarrow 97 0 97	-0.00349
32 0 32 \leftarrow 31 0 31	-0.00303	66 0 66 \leftarrow 65 0 65	-0.00302	100 0 100 \leftarrow 99 0 99	-0.00365
34 0 34 \leftarrow 33 0 33	-0.00221	68 0 68 \leftarrow 67 0 67	-0.00379		

вклад. Второе и третье слагаемые в формуле (1) определяются вторым порядком функции эффективности взаимодействия $S_2(b)$, которая для случая $\text{SO}_2\text{--CO}_2$ может быть записана в виде

$$S_2(b) = S_2^{12e}(b) + S_2^{22e}(b) + S_2^{22p}(b) + S_2^{02p}(b) + S_2^{20p}(b). \quad (2)$$

Здесь верхние индексы e и p означают электростатическую и поляризационную части межмолекулярного потенциала соответственно. Слагаемые $S_2^{12e}(b)$ и $S_2^{22e}(b)$ обусловлены диполь-квадрупольными ($\sim \frac{1}{b_0^6}$) и квадруполь-квадрупольными ($\sim \frac{1}{b_0^8}$) частями потенциала, тогда как $S_2^{22p}(b)$, $S_2^{02p}(b)$, $S_2^{20p}(b)$ — индукционными и дисперсионными ($\sim \frac{1}{b_0^{10}}$) взаимодействиями [11].

Таким образом, величина сдвига колебательно-вращательной линии, индуцированного давлением буферного газа, складывается из двух составляющих. Первая часть (S_1) вносит “монотонный по J ” вклад, величина которого всегда отрицательна и увеличивается с ростом колебательного возбуждения. В нашем случае верхнему колебательному состоянию $\nu_1+\nu_3$ соответствуют два колебательных кванта, поэтому вклад от S_1 мал. Вторая часть (S_2) обуславливает осциллирующий характер величин сдвигов. Поскольку для случая $\text{SO}_2\text{--CO}_2$

значения b_0 , получаемые при решении уравнения $S_2(b_0) = 1.0$, достаточно большие (варьируются от 7.0 до 9.8 Å), то значения сдвигов линий являются слабо осциллирующими.

В полуэмпирическом методе [9] функции эффективности взаимодействия могут рассматриваться как произведение функций эффективности из теории Андерсона [10,11] и корректирующего фактора, форма которого подбирается отдельно для каждой рассматриваемой системы взаимодействующих молекул. Из анализа вращательных зависимостей измеренных сдвигов линий $\text{SO}_2\text{--CO}_2$ корректирующий фактор был выбран в виде двухпараметрического выражения

$$C(J) = \frac{c_1}{1 + c_2 \sqrt{J}}, \quad (3)$$

где c_1, c_2 — подгоночные параметры. Полуэмпирические параметры ($c_1=90.0, c_2=1.0$) были определены подгонкой к данным R-ветви [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате вычислений были получены сдвиги линий P-, Q-, R-ветвей в перпендикулярной полосе $\nu_1+\nu_3$ с вращательными квантовыми числами J от 0 до 70, K_a от 0 до 20 и $\Delta K_a = 0$ при комнатной температуре. Полный список, включающий данные для ~ 1400 переходов, представлен в приложении, пример для R-ветви приведен в табл. 2. Значения сдвигов линий находятся в интервале от -0.0189 до

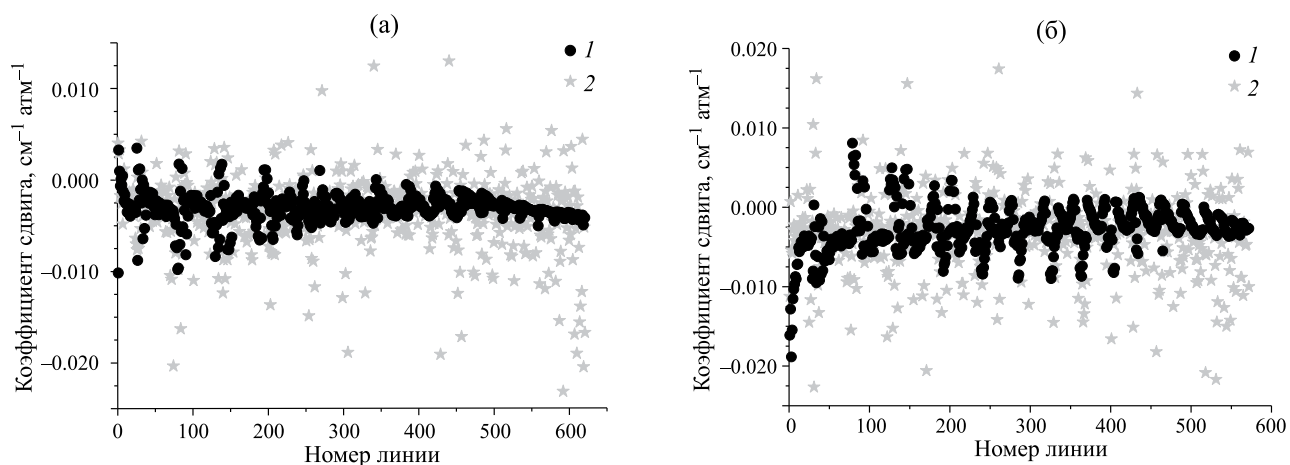


Рис. 1. Рассчитанные (1) и экспериментальные (2) коэффициенты сдвига линий SO_2 давлением CO_2 для случая R- (а) и P-ветвей (б).

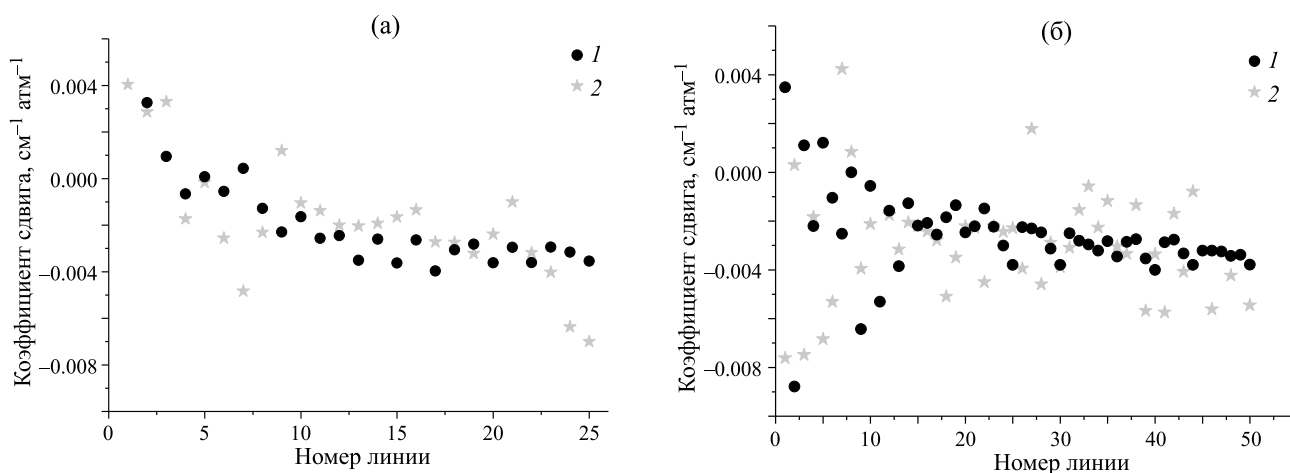


Рис. 2. Рассчитанные (1) и экспериментальные (2) коэффициенты сдвига линий SO_2 давлением CO_2 для случая R-ветви при $K_a = 0$ (а), 1 (б).

$0.0160 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$, в основном, они отрицательны, среднее значение составляет $-0.0029 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$.

Мы сравнили полученные нами данные с результатами измерения [5]. Поскольку в работе [5] имеется большой массив сдвигов линий, мы для наглядности разделили экспериментальные данные в полосе $\nu_1 + \nu_3$ на группы с одинаковыми значениями вращательных квантовых чисел K_a от минимального до максимального, внутри каждой группы упорядочили переходы по увеличению квантового числа J . На рис. 1 приведены рассчитанные и измеренные значения коэффициентов сдвига линий, соответствующих систематизированному в таком порядке переходам отдельно для R- и P-ветвей. На рис. 2 показаны данные для R-ветви при $K_a=0$ и $K_a=1$. Наблюдается хорошее согласие данных: среднеквадратичные отклонения (СКО) для всех переходов одновременно

и отдельно для переходов P-, Q-, R-ветвей равны $0.0061 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$, $0.0054 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$, $0.01 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ и $0.0045 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ соответственно. В табл. 3 приведены величины СКО для групп переходов R-ветви с одинаковыми значениями K_a . Видно, что согласие рассчитанных данных с измеренными лучше для линий с малыми K_a , которые имеют большие интенсивности.

Около 90% всех экспериментальных сдвигов линий попадают в интервал от -0.01 до 0.005 атм^{-1} . В целом, наблюдается хаотический разброс значений без четкой вращательной зависимости кроме нескольких случаев. В R-ветви при $K_a = 0$ (рис. 2а) значения сдвигов уменьшаются при увеличении J , такая же картина наблюдается и для рассчитанных сдвигов. В R-ветви при $K_a = 1$ (рис. 2б) для $J > 20$ данные как в эксперименте, так и в расчете слабо меняются от линии к линии, для меньших

Таблица 3. Величины среднеквадратичных отклонений рассчитанных и измеренных [5] коэффициентов сдвига линий SO₂ давлением CO₂ для случая R-ветви

K_a	N	$J_{\text{мин}} - J_{\text{макс}}$	СКО, см ⁻¹ атм ⁻¹	K_a	N	$J_{\text{мин}} - J_{\text{макс}}$	СКО, см ⁻¹ атм ⁻¹
0	25	2–68	0.0034	11	31	12–53	0.0041
1	50	4–67	0.0052	12	27	13–57	0.0034
2	48	2–67	0.0039	13	24	13–58	0.0059
3	56	3–67	0.0036	14	24	14–55	0.0047
4	48	5–65	0.0036	15	21	15–51	0.0069
5	41	5–62	0.0032	16	13	18–50	0.0092
6	39	6–61	0.0039	17	12	22–43	0.0037
7	34	7–63	0.0038	18	8	24–45	0.0074
8	42	8–62	0.0022	19	6	27–40	0.0097
9	36	10–59	0.0022	20	3	24–38	0.0116
10	33	10–59	0.0048				

Обозначения: N – число переходов.

значений J в случае переходов с $J = K_a + K_c^{-1}$ сдвиги линий уменьшаются, для переходов с $J = K_a + K_c$ увеличиваются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полуэмпирический метод применен для вычисления индуцированных давлением углекислого газа сдвигов линий полярной молекулы оксида серы в полосе $\nu_1 + \nu_3$ для ~1400 колебательно-вращательных переходов. Полученные параметры контура линий и имеющиеся литературные данные находятся в хорошем согласии. В дальнейшем планируется провести расчеты для всех линий, представленных в банке спектроскопической информации HITRAN в данной полосе. Банк данных HITRAN содержит параметры спектральных линий для всех атмосферных газов, используя которые можно рассчитывать спектры поглощения в широких диапазонах [17,18]. Чтобы выполнить вычисления в других полосах поглощения требуются новые экспериментальные сдвиги линий для уточнения параметров молекулы оксида серы в возбужденном состоянии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Forget F., Leconte J.* // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2014. V. 372. 20130084. P. 1. <https://doi.org/10.1098/rsta.2013.0084>
2. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 2016. V. 203 P. 3. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.06.038>
3. *Wilzewski J.S., Gordon I., Kochanov R.V. et al.* // Ibid. 2016. V. 168. P. 193. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2015.09.003>
4. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J. et al.* // Ibid. 2022. V. 277. Is. 1. 107949. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107949>
5. *Borkov Yu.G., Lyulin O.M., Petrova T.M. et al.* // Ibid. 2019. V. 225. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.12.030>
6. *Carlotti M.* // Appl. Opt. 1988 V.27 P. 3250–4. <https://doi.org/10.1364/AO.27.003250>
7. *Benner D.C., Rinsland C.P., Malathy Devi V. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 1995. V.53 P. 705–21. [https://doi.org/10.1016/0022-4073\(95\)00015-D](https://doi.org/10.1016/0022-4073(95)00015-D)
8. *Невзорова Т.А., Дударёнок А.С., Лаврентьев Н.А., Лаврентьева Н. Н.* // Опт. Атм. Ок. 2023. Т. 36. № 2. С. 81. <https://doi.org/10.15372/AOO20230201>
9. *Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Sinita L.N.* // Mol. Phys. 2004. V. 102. Is. 14–15. P. 1653. <https://doi.org/10.1080/00268970410001725765>
10. *Anderson P.W.* // Phys. Rev. 1949 V. 76. P. 647. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.76.647>
11. *Tsao C.J., Curnutte B.* // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 1961 V. 2. P. 41. [https://doi.org/10.1016/0022-4073\(62\)90013-4](https://doi.org/10.1016/0022-4073(62)90013-4)
12. *Стариков В.И., Лаврентьева Н.Н.* Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2006.
13. *Рауц А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике М: Атомиздат, 1980. 280 с.
14. *Gray C.G., Gubbins K.E.* Theory of Molecular Fluids. V. 1: Fundamentals. Oxford: Clarendon Press, 1984. 626 p.

15. *Herzberg G.*, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules. Van Nostrand, New York, 1966.
16. *Graham C., Pierrus J., Raab R.E.* // Mol. Phys. 1989. V. 67. № 4. P. 939.
<https://doi.org/10.1080/00268978900101551>
17. *Чеснокова Т.Ю., Фирсов К.М.* // Опт. Атм. Ок. 2023. Т. 36. № 5. С. 387.
<https://doi.org/10.15372/AOO20230509>
18. *Фисов К.М., Чеснокова Т.Ю., Размолов А.А.* // Там же. 2022. Т. 35. № 12. С. 1029.
<https://doi.org/10.15372/AOO20221210>

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 535.343.4

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ОСНОВНЫХ ПОЛОС
ПОГЛОЩЕНИЯ C_2HD В ОБЛАСТИ $6530–6627\text{ см}^{-1}$ ¹

© 2024 г. Д. М. Пластинина^{a, b, *}, А. С. Липская^{a, c}, Е. Н. Чесноков^a

^aИнститут химической кинетики и горения, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

^cНовосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: d.plastinina@g.nsu.ru

Поступила в редакцию 28. 09. 2023 г.

После доработки 28. 09. 2023 г.

Принята к публикации 21. 10. 2023 г.

В работе измерены интегральные интенсивности вращательных линий молекулы C_2HD в полосе первого обертона (2,0,0,0,0) и составного тона (1,0,1,0,1) в интервале от $P(3) - P(17)$ и $R(0) - R(33)$. Для обертона (2,0,0,0,0) наблюдается обычное распределение интенсивностей по линиям P - и R -ветвей. Для составного тона (1,0,1,0,1) наблюдается нестандартное распределение интенсивностей, имеющее резкий провал при $J < 6$ как для P -, так и для R -ветви. Это явление объясняется заимствованием интенсивности от обертона (2,0,0,0,0) составным тоном вследствие внутримолекулярного Кориолисова взаимодействия. При малых J кориолисово взаимодействие становится недостаточным для эффективного смешивания состояний и эффект заимствования интенсивности исчезает.

Ключевые слова: интегральные интенсивности, DFB-лазер, ацетилен, спектроскопия обертонов

DOI: 10.31857/S0044453724060088, EDN: PXSMBK

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование диодных лазеров диапазона 1530–1565 нм в системах телекоммуникаций с уплотнением каналов ставит задачу поиска стандартов частоты. Наиболее точным подходом для решения этой задачи является использование молекулярных спектральных линий. Среди молекул, имеющих интенсивные спектральные линии указанного диапазона, во многих случаях предпочтительно использование ацетилена и его изотопических разновидностей как стандартов калибровки.

В работе [1] были измерены частоты линий C_2H_2 с относительной точностью 10^{-9} . Позже в [2] частоты линий той же полосы с использованием спектроскопии насыщения поглощения были измерены с точностью до 3–10 кГц. Эти измерения способствовали превращению спектра ацетилена C_2H_2 в области 1.5 мкм в стандарт частоты. Использование изотопических разновидностей ацетилена $^{13}C_2H_2$ и C_2HD , которые тоже имеют интенсивные линии около 1.5 мкм, расширяет набор доступных в качестве стандарта частот.

Исследованию спектра молекулы $^{12}C_2HD$ посвящено значительное число работ [3–8]. Исследование спектров высокого разрешения позволило достаточно подробно охарактеризовать фундаментальные полосы и некоторые полосы обертонов. Однако в этих работах не измерялись интенсивности спектральных линий. Имеется только две работы, посвященные измерению интегральных интенсивностей в спектрах низкого разрешения [9,10]. В качестве примера прикладной значимости стоит отметить, что отсутствие подробной информации по интенсивностям линий в спектре высокого разрешения $^{12}C_2HD$ не позволило из астрофизических наблюдений определить содержание этих молекул в атмосфере Титана [11]. Измерению абсолютных интенсивностей фундаментальных полос в спектрах высокого разрешения посвящена работа [12].

В области первого обертона $C-H$ -колебаний находятся две перекрывающиеся колебательные полосы сравнимой интенсивности. Это первый обертон валентного $C-H$ -колебания (2,0,0,0,0) (обозначения различных колебаний приведены в [13]). Вторая полоса (1,0,1,0,1) – составной тон, включающий валентное $C-H$ -колебание, валентное $C-S$ - и деформационное колебания.

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

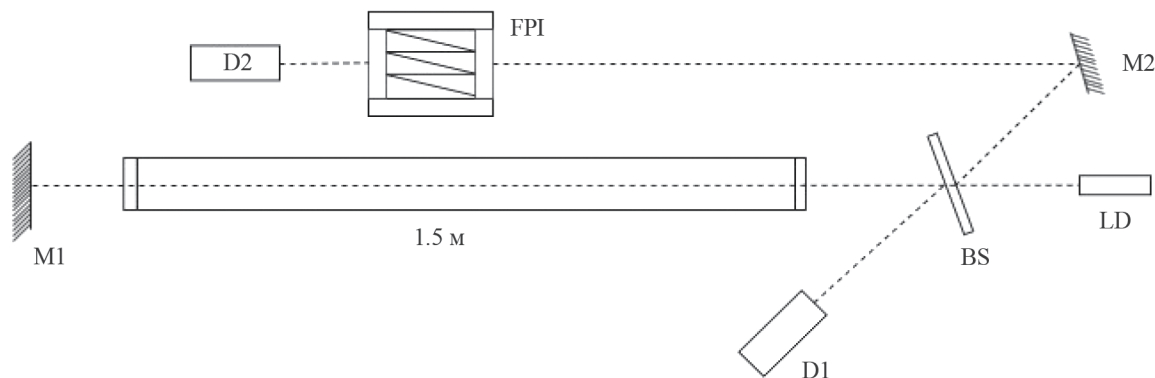


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: LD – лазерный диод, D1 и D2 – детекторы, BS – кварцевая пластина, FPI – интерферометр Фабри–Перо, M1 и M2 – зеркала.

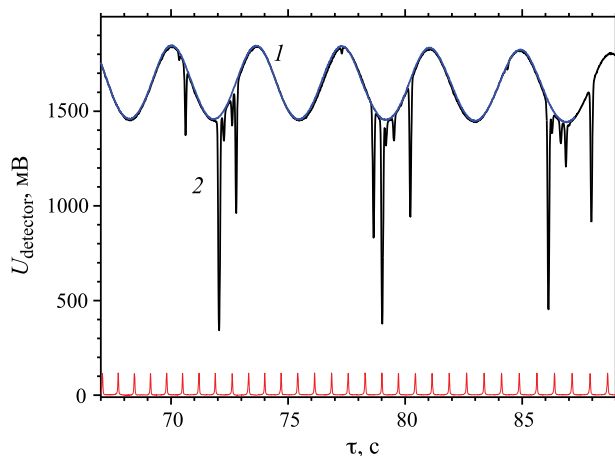


Рис. 2. Пример записи сигналов сканирования участка спектра. Синяя кривая (1) – результат сканирования пустой кюветы, черная (2) – образец при давлении 3 Торр. Волнообразный график базовой линии связан с интерференцией на окнах кюветы. Внизу красным изображены частотные метки интерферометра Фабри–Перо.

В данной работе с помощью перестраиваемых диодных лазеров был измерен спектр C_2HD и определены интегральные интенсивности отдельных вращательных линий P- и R-ветвей. Для полосы составного тона обнаружена необычная зависимость интенсивностей вращательных линий от квантового числа J – интенсивности вращательных линий резко слабеют при $J < 5$. Дано качественное объяснение наблюдаемого явления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были проведены со смесью изотопного ацетилена, полученного путем реакции карбида кальция с водой. При синтезе была

использована смесь $H_2O : D_2O = 1 : 4$. В результате изотопного обмена, легкий изотоп водорода оказался преимущественно в форме C_2HD . Изотопный состав смеси в соответствии с результатами масс-спектрометрического анализа составил 4.7% C_2H_2 , 33.9% C_2HD и 61.4% C_2D_2 .

Измерения были проделаны с помощью трех различных DFB диодных лазеров. Использовались лазер SBF-C53S2 (диапазон перестройки $6530–6560\text{ см}^{-1}$), лазер SBF-C51S2 (диапазон перестройки $6610–6640\text{ см}^{-1}$) компании Shengshi Optical Tech [14] и лазер BGEL-1517 (диапазон перестройки $6571–6606\text{ см}^{-1}$) компании Hebei Youze Electronic. С помощью этих трех лазеров удалось почти полностью перекрыть P- и R-ветви обеих колебательных полос. Оптическая схема экспериментальной установки изображена на рис. 1. Излучение лазера поступало в измерительную кювету, пройдя через кварцевую светоделительную пластину BS. После отражения от зеркала M1 лазерный луч еще раз проходил через кювету и, отразившись от пластины BS, попадал на детектор D1. Часть лазерного луча, отраженная от BS, направлялась на интерферометр Фабри–Перо и детектор D2. В качестве детекторов использовались фотодиоды InGaAs. Сигналы с фотодиодов после предварительного усиления регистрировались цифровым осциллографом с разрешением АЦП 12 бит. Использовался интерферометр ИТ-51-30 с расстоянием между зеркалами $30\text{ мм} \pm 1\text{ мкм}$.

Спектр снимали отдельными участками шириной $10–15\text{ см}^{-1}$. Сканирование каждого участка занимало 100 с. Во время сканирования одновременно регистрировались интенсивности лазерных лучей, прошедших образец и интерферометр Фабри–Перо. Для определения нулевой линии сразу после записи участка спектра производилось сканирование пустой кюветы. Пример записи участка спектра приведен на рис. 2.

Результатом сканирования являются две функции от времени — $I(t)$ и $\text{Marks}(t)$. Переход от шкалы времени к шкале частот производился следующим образом: из функции $\text{Marks}(t)$ программа обработки определяла последовательность моментов времени t_i , отвечающих максимумам пропускания интерферометра. Соответствующая этим моментам времени частота (см^{-1})

$$\nu_i = C + 0.166667i,$$

где $0.166667 \pm 6 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ — постоянная интерферометра, C — константа.

По полученной таблице (ν_i, t_i) с помощью сплайн-интерполяции строилась непрерывная функция $\nu = \text{Spline}(t)$. Эта функция позволяла перейти от функции времени $I(t)$ к функции частоты $I(\nu)$.

Такая же процедура производилась для пустой кюветы, в результате чего получалась функция $I_0(\nu)$. Логарифм отношения этих функций определял оптическую плотность. Результат для небольшого участка спектра изображен на рис. 3. Константа C , которая определяет сдвиг спектра как целого, определялась по известной частоте линий молекулы ацетилена C_2H_2 , которая присутствовала в виде примеси. Точность такой привязки по частоте определялась точностью определения максимумов сигнала интерферометра t_i . В итоге, погрешность привязки по частоте не превышала 0.002 см^{-1} , что на порядок меньше ширины наблюдаемых линий.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения параметров спектральных линий контур аппроксимировался функцией Фойгта (рис. 4).

При аппроксимации использовался фиксированный вклад столкновительного уширения, равный 0.0007 см^{-1} при давлении 3 Торр и 0.0014 см^{-1} при давлении 6 Торр. Варьировались оставшиеся параметры — центр линии, Гауссова ширина и интенсивность. Поскольку измерения проделаны при низком давлении, форма контура была очень близка к Гауссовой функции. Использование функции Фойгта взамен Гауссовой позволило учесть поправку порядка 2–3% в интенсивности, возникающую из крыльев линии.

Интегральная интенсивность линии S (см) определили из полученного подгонкой параметра A (см^{-1}) с помощью соотношения:

$$A = \int \ln \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) d\nu = SnL,$$

где n — концентрация молекул, L — длина оптического пути.

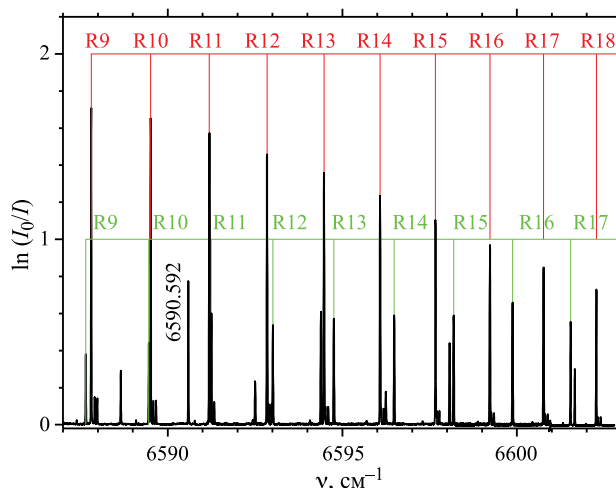


Рис. 3. Участок спектра C_2HD вместе с отнесением линий вращательной структуры. Сверху красное — отнесение линий полосы обертона $(2,0,0,0,0)$, ниже зеленое — отнесение линий составного тона $(1,0,1,0,1)$. Числом 6590.592 отмечена линия C_2H_2 , которая использовалась для калибровки спектра.

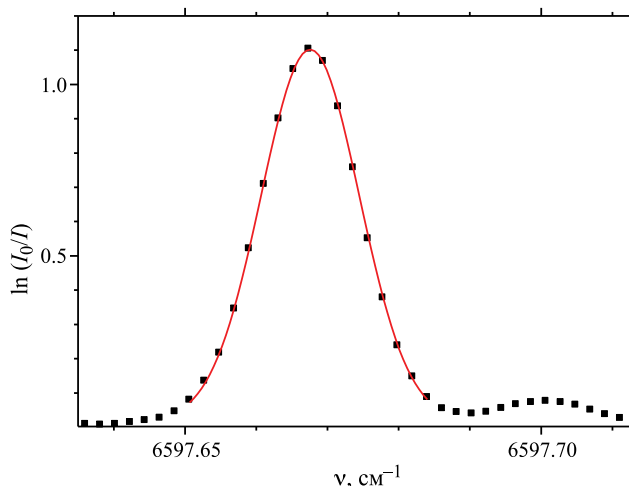


Рис. 4. Контур линии $R(15)$ полосы $(2,0,0,0,0)$. Результаты подгонки функцией Фойгта: $\nu_0 = 6597.667 \text{ см}^{-1}$, $w_{\text{Gauss}} = 0.0162 \text{ см}^{-1}$, $w_{\text{Lorentz}} = 0.0007 \text{ см}^{-1}$ (фиксирована), $A = 0.0187 \text{ см}^{-1}$. Слабая линия на 6597.7 см^{-1} принадлежит горячей полосе C_2HD .

Частоты линий C_2HD , которые были определены с использованием референсных линий ацетилена C_2H_2 , совпали с данными в работе [15]. Результаты представлены в таблице 1.

Стоит отметить, что распределение интенсивностей по вращательным линиям в полосе первого обертона $(2,0,0,0,0)$ имеет стандартный вид, в то время как распределение интенсивностей в полосе составного тона $(1,0,1,0,1)$ сильно отличается от

Таблица 1. Результаты вычислений интегральных интенсивностей

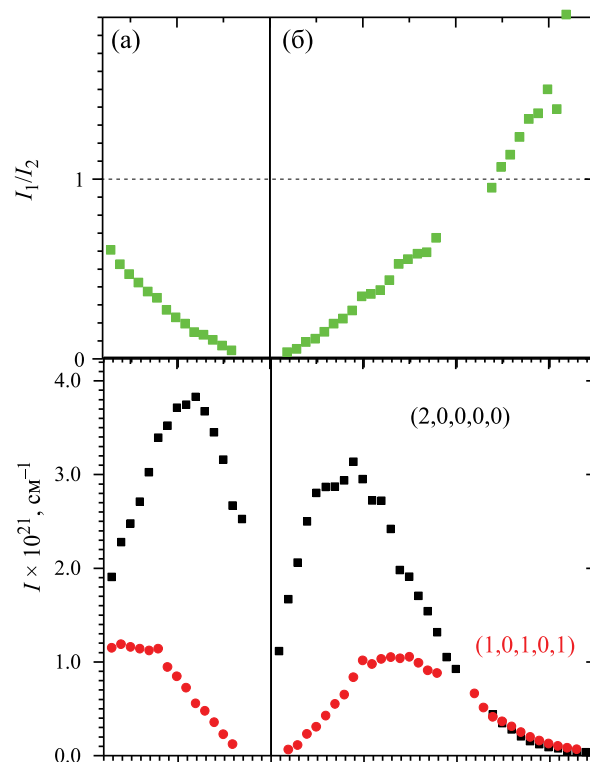
P- ветвь			R – ветвь			R – ветвь (продолжение)		
	Полоса (2,0,0,0,0)	Полоса (1,0,1,0,1)		Полоса (2,0,0,0,0)	Полоса (1,0,1,0,1)		Полоса (2,0,0,0,0)	Полоса (1,0,1,0,1)
	$S \times 10^{21}$ см	$S \times 10^{21}$ см		$S \times 10^{21}$ см	$S \times 10^{22}$ см		$S \times 10^{21}$ см	$S \times 10^{22}$ см
P3	2.51	–	R1	1.10	–	R19	1.04	–
P4	2.66	0.112	R2	1.66	0.535	R20	0.916	–
P5	3.15	0.218	R3	2.05	1.03	R21	–	–
P6	3.44	0.346	R4	2.49	2.20	R22	–	6.54
P7	3.66	0.469	R5	2.79	2.98	R23	–	5.02
P8	3.82	0.547	R6	2.86	4.16	R24	0.428	4.05
P9	3.74	0.714	R7	2.86	5.42	R25	0.335	3.56
P10	3.70	0.837	R8	2.93	6.40	R26	0.268	3.03
P11	3.51	0.936	R9	3.13	8.25	R27	0.196	2.41
P12	3.38	1.13	R10	2.94	10.10	R28	0.143	1.90
P13	3.01	1.11	R11	2.71	9.66	R29	0.111	1.51
P14	2.70	1.13	R12	2.70	10.20	R30	0.0796	1.19
P15	2.46	1.15	R13	2.41	10.40	R31	0.0672	0.93
P16	2.27	1.18	R14	1.97	10.30	R32	0.0388	0.741
P17	1.90	1.14	R15	1.90	10.40	R33	0.0294	0.592
			R16	1.69	9.81	R34	0.0269	–
			R17	1.53	9.00	R35	0.0114	–
			R18	1.31	8.73	R36	0.0114	–

Обозначения: S – интегральная интенсивность.

обычного представления. При $J < 10$ интенсивности линий составного тона быстро убывают как в P-, так и R-ветвях, а при $J < 3$ линии практически исчезают.

Качественное объяснение этого явления следующее. Вращательные состояния для колебаний (2,0,0,0,0) и (1,0,1,0,1) смешиваются внутримолекулярным взаимодействием, интенсивность вращательных линий обертона (2,0,0,0,0) перекачивается в спектр составного тона (1,0,1,0,1), аналогично тому, как это происходит в случае резонанса Ферми. В результате, интенсивность составного тона при $J > 10$ становится сравнимой с интенсивностью обертона. В отличие от резонанса Ферми, в представленном случае внутримолекулярное взаимодействие имеет зависимость от J . Состояния (2,0,0,0,0) и (1,0,1,0,1) имеют разную симметрию, их связывает кориолисово взаимодействие. При малых J кориолисово взаимодействие становится малым, соответственно перекачка интенсивности от обертона составному тону прекращается.

Рис. 5. Зависимости интенсивностей от J в P- и R-ветвях.



Отношение интенсивностей отдельных линий составного тона (1,0,1,0,1) и обертона (2,0,0,0,0) несет прямую информацию о характере внутримолекулярного взаимодействия. Действительно, для каждого вращательного числа J

$$\Psi_J = a_J \Psi_{1,J} + b_J \Psi_{2,J},$$

где коэффициенты a_J и b_J описывают вклад состояний (2,0,0,0,0) и (1,0,1,0,1) в смешанное состояние. Если считать, что дипольный момент перехода для смешанного тона (1,0,1,0,1) намного меньше дипольного момента обертона (2,0,0,0,0), то отношение приведенных на рис. 5 интенсивностей пропорционально $(b_J/a_J)^2$. Например, для $J \approx 25$, когда это отношение становится равным 1, смешанное состояние имеет одинаковые вклады $\Psi_{1,J}$ и $\Psi_{2,J}$. Можно полагать, что и в Р- ветви при $J \approx 25$ интенсивности линий обеих полос должны сравняться друг с другом.

Работа была выполнена при спонсировании РФФ, номер гранта 19-73-20060.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakagawa K., De Labachellerie M., Awaji Y., Kourogi M. // J. Opt. Soc. Am. 1987. V. 13. № 12. P. 2708.
2. Edwards C.S., Barwood G.P., Margolis H.S. et al. // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 234. P. 143.
3. Cazzoli G., Puzzarini C., Fusina L., Tamassia F. // Ibid. 2008. V. 247. P. 115.
4. Lievin J., Abouti Tamsamani M., Gaspard P., Herman M. // Chem. Phys. 1995. V. 190. P. 419.
5. Abouti Tamsamani M., Herman M. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 260. P. 253.
6. Abouti Tamsamani M., Herman M. // Chem. Phys. Lett. Erratum. 1997. V. 264. P. 556.
7. Herman M., Depiesse C., Di Lonardo G., Fayt A. et al. // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 228. P. 499.
8. Fusina L., Tamassia F., Di Lonardo G. // Mol. Phys. 2005. V. 103. P. 2613.
9. Eggers D.F., Hisatsune Jr. I. C., Van Alten L. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. № 11. PP. 1124.
10. Kim K., King W.T. // J. Mol. Struct. 1979. V. 57. P. 201.
11. Coustenis A., Jennings D.J., Jolly A. et al. // Astrophys. J. 2008. V. 197. PP. 539.
12. Jolly A., Benilan Y., Cane E. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2008. V. 109. P. 2846.
13. Lievin J., Abouti Tamsamani M., Gaspard P., Herman M. // Chem. Phys. 1995. V. 190. P. 419.
14. Shengshi Optical (8–10mw 1653.5nm Butterfly Laser Diode for Gas Detection) URL: <http://laserdiode-device.com/1-3-butterfly-pigtail-laser-modules.html>
15. Hardwick J.L., Martin Z.T., Schoene E.A. et al. // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 239. P. 208.

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 535.375.56

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ МЕТАНА НА
СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛОС КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ *n*-БУТАНА В ДИАПАЗОНЕ 300–1100 см⁻¹ ¹

© 2024 г. А. С. Таничев^{a, *}, Д. В. Петров^{a, b, **}, И. И. Матросов^a, А. Р. Зарипов^a

^aИнститут мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск, Россия

^bНациональный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

*email: tanichev_aleksandr@mail.ru

**email: dpetrov@imces.ru

Поступила в редакцию 18.09.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

Исследованы изменения спектральных характеристик колебательных полос *n*-бутана в спектральной области 300–1100 см⁻¹ при вариации температуры от 285 до 365 К, а также давления метана в диапазоне 2–40 атм. Установлено, что энтальпия *транс*–*гаиш*-перехода *n*-бутана в газовой фазе составляет 657±66 кал/моль. Показано, что среда метана в исследуемом диапазоне давлений пренебрежимо мало влияет на конформационное равновесие *n*-бутана. Определено влияние изменения спектральных характеристик *n*-бутана на точность измерения состава природного газа с помощью спектроскопии КР.

Ключевые слова: *n*-бутан, метан, конформеры, комбинационное рассеяние света, температура, давление

DOI: 10.31857/S0044453724060094, EDN: PXRBUЕ

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света является перспективным методом для анализа природного газа. Несмотря на низкое сечение рассеяния процессов КР ($\sigma \sim 10^{-30}$ см²/ср), этот метод позволяет измерять концентрации с чувствительностью до единиц ppm [1–6]. Согласно ГОСТ 31371.7–2008 [7], содержание *n*-бутана в природном газе может варьироваться в диапазоне от 10 ppm до 4%, в зависимости от месторождения. Его основная особенность заключается в том, что он является первым углеводородом в ряду алканов, для которого существуют стабильные конформационные изомеры. Можно выделить две конфигурации *n*-бутана (рис. 1). Антиперипланарная конфигурация (или *транс*-конформер) является наиболее устойчивым состоянием с глобальным минимумом на поверхности потенциальной энергии. В данном случае, метильные группы максимально разнесены относительно звена С–С на угол 180°, при котором торсионное напряжение молекулы минимально. Скошенная конформация (или *гаиш*-конформер) является менее устойчивой

конфигурацией, потенциальная энергия которой на 600–800 кал/моль больше, чем для *транс*-конформера. В данном состоянии метильные группы сближаются таким образом, что угол между их проекциями относительно центрального звена С–С составляет 60° [8]. При комнатной температуре, газообразный *n*-бутан представляет собой смесь *транс*- и *гаиш*-конформеров в соотношении 7:3 [9]. В силу разных энергий конформеров, изменение температуры инициирует *транс*–*гаиш*-переход, что приводит к изменению их относительных концентраций в среде [10, 11]. Помимо этого, согласно исследованиям [12–16], вариация давления и разное молекулярное окружение также могут приводить к изменению конформационного равновесия. Это объясняется тем, что для поворота звеньев молекулы требуется значительно меньше энергии, чем при изменении длины межатомных связей или углов. Достаточно близкие межмолекулярные столкновения при высокой плотности среды могут искажать геометрию молекулы и тем самым вызвать конформационный переход. Однако этот процесс остается малоизученным для взаимодействия *n*-бутана с основными компонентами природного газа.

Каждый из конформеров *n*-бутана характеризуется специфическим расположением колебатель-

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

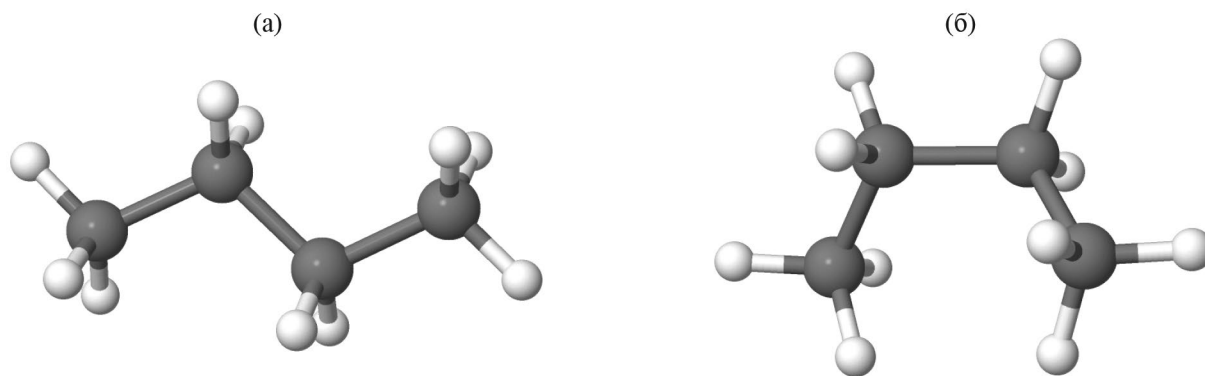


Рис. 1. Пространственная структура (а) *транс*- и (б) *гауш*-конформеров *n*-бутана.

ных полос [17–20]. Поскольку добыча и транспортировка природного газа сопряжена с вариацией температуры и давления в широком диапазоне, отношения концентраций конформеров могут быть различными в момент анализа состава, что отразится в спектре КР. В свою очередь, изменение спектральных характеристик может привести к ошибке измерения концентрации как *n*-бутана, так и других молекул из-за перекрытия их колебательных полос. В работе [20] было показано, что среда метана приводит к сдвигу наиболее интенсивных полос *n*-бутана в области 2850–3000 см^{-1} , но изменение спектральных характеристик в низкочастотной области не наблюдалось. Последний результат обусловлен сравнительно низким разрешением используемого спектрометра. В данной работе проведено более детальное экспериментальное исследование полос *n*-бутана в диапазоне 300–1100 см^{-1} , используя улучшенный КР-спектрометр с более высоким разрешением ($\sim 1 \text{ см}^{-1}$) и чувствительностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проведено на КР-спектрометре, детальная схема которого представлена в ранее опубликованных работах [21,22]. В качестве источника возбуждающего излучения был применен одномодовый твердотельный лазер SLN-532-5000 (Cnilaser, Китай), обеспечивающий 5 Вт выходной мощности в непрерывном режиме на длине волны 532.094 нм. Лазерный луч фокусировался в газовую кювету, представляющей собой полый цилиндр объемом 30 см^3 с кварцевыми окнами. Рассеянный свет собирался под углом 90 градусов к направлению распространения лазерного луча с помощью двух линзовых объективов с относительными отверстиями 1:4 ($f = 105 \text{ мм}$) и 1:4.5 ($f = 210 \text{ мм}$). Спектры были зарегистрированы на монохроматоре МДР-23 (относительное отверстие – 1:8, $f = 600 \text{ мм}$), оснащенный дифракционной решеткой

2400 штр/мм и ПЗС-матрицей Hamamatsu S10141 (2048×512 пикселей) с термоэлектрическим охлаждением до -10°C . Используя входную щель размером 50 $\mu\text{м} \times 6 \text{ мм}$, спектральное разрешение составило 1.0 см^{-1} на частоте 587 и 0.75 см^{-1} на частоте 814 см^{-1} . Спектральная дисперсия составила около 0.18 $\text{см}^{-1}/\text{пиксел}$.

Для записи спектров были выбраны спектральные области 290–630 см^{-1} и 730–1100 см^{-1} , где расположены полосы, соответствующие деформационным колебаниям группы CH_2 , группы CH_3 и цепи $\text{C}-\text{C}-\text{C}$, а также валентным колебаниям $\text{C}-\text{C}$ -связи [18]. Чтобы определить влияние температуры на полосы конформеров *n*-бутана были зарегистрированы спектры чистого *n*-бутана при температурах 285, 325 и 365 К и давлении 2 атм. В дополнение к этому были получены спектры бинарной смеси *n*-бутан/метан (4/96) в диапазоне давлений 2–40 атм при температуре 300 К. Газовая смесь была подготовлена в отдельной смесительной камере, используя образцы чистого *n*-бутана (>99.75%) и метана (>99.99%) при необходимых парциальных давлениях. Температура и давление газа в кювете контролировались с помощью термомпары и манометра с точностью $\pm 1 \text{ К}$ и $\pm 0.01 \text{ атм}$, соответственно. Чтобы корректно извлечь полосы *n*-бутана из спектра смеси, необходимо было выделить вклад полос метана. Для этого были использованы спектры чистого метана при тех же давлениях. Калибровка шкалы частот спектрометра выполнена, используя известные положения линий чисто вращательной S -ветви водорода [23,24]. В связи с этим небольшое количество чистого водорода (менее 1%) добавлялось к *n*-бутану перед каждой регистрацией серии спектров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поскольку молекула *n*-бутана включает в себя $N = 14$ атомов, в основе спектра его каждого конформера лежит 36 фундаментальных колебаний,

в соответствии с правилом 3N-6. Как показано на рис. 2, в диапазоне 300–1100 см⁻¹ спектра КР основной вклад дают полосы ν_9 , ν_{10} и ν_{11} для *транс*-конформера, а также группа колебаний ν_{13} , ν_{14} , ν_{15} , ν_{16} , ν_{17} и ν_{35} *гош*-конформера [18, 25]. При давлении близком к атмосферному, прослеживается несимметричная и холмообразная форма наиболее интенсивных полос, что связано со сложной и протяженной вращательной структурой спектра, формируемой огромным числом плотно расположенных линий [25–27]. Рост давления приводит к большему перекрытию контуров отдельных колебательно-вращательных линий *n*-бутана за счет столкновительного уширения. В свою очередь, перекрытие линий вызывает перераспределение интенсивности к центру полосы из-за интерференции переходов (эффект столкновительного сужения) и сдвигу всего контура [28–30]. В результате, при высокой плотности газа происходит коллапс вращательной структуры полосы, при котором несимметричная форма сглаживается и устремляется к контуру Лоренца. Как было отмечено в работе [31], подобный эффект также прослеживается в спектре этана в области полосы ν_3 , форма которой изменяется намного быстрее с ростом давления. Важно отметить, что не все полосы сужаются с ростом давления из-за конкуренции процессов столкновительного уширения и сужения [28]. В частности, в полосах $\nu_{10}(T)$ и $\nu_{11}(T)$ доминирующими являются процессы уширения.

С повышением температуры пиковая интенсивность полос *n*-бутана падает из-за Больцмановского перераспределения населенностей вращательных уровней. В центре полосы находятся переходы с наибольшей населенностью, интенсивность от которых переходит к линиям с высокими вращательными квантовыми числами, расположенным на крыльях полос. В результате, наблюдается эффект обратный столкновительному сужению – вращательная структура полос расходуется и усложняется с ростом температуры. Кроме того, происходит рост интенсивностей горячих полос, расположенных вблизи фундаментальных мод, вклад которых маскируется [18, 27]. Интересно отметить, что пиковая интенсивность полосы ν_{16} *гош*-конформера остается практически неизменной из-за компенсации разнонаправленных процессов перераспределения интенсивностей колебательно-вращательных линий и концентраций конформеров. Изменение концентраций в области полос *транс*-конформера, напротив, наиболее заметно из-за суммарного действия этих процессов.

Энтальпия перехода между конформерами является одной из фундаментальных физических величин, описывающих внутреннее строение алканов. Однако среди представленных в литературе значений для энтальпии *n*-бутана в газовой фазе [10, 11, 17–19, 27, 32–41] наблюдается значительное

расхождение от 560 до 1130 кал/моль. Используя полученные спектры, в данной работе была определена энтальпия *транс*–*гош*-перехода. Концентрации конформеров, температура среды и энтальпия связаны уравнением изохоры Вант-Гоффа [11, 40]:

$$\ln\left(\frac{C_T}{C_G}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}, \quad (1)$$

где C_T и C_G – концентрации *транс*- и *гош*-конформеров при температуре T , ΔH – энтальпия *транс*–*гош*-перехода, R – универсальная газовая постоянная, ΔS – изменение энтропии. Для определения относительных концентраций конформеров спектроскопическим методом необходимо измерить их вклады в спектр *n*-бутана по отдельности. Сложность данного подхода заключается в том, что газовой фазе нельзя выделить полностью изолированные полосы *транс*- или *гош*-конформера. Как можно видеть из рис. 2, измерение интенсивности в любой области спектра *n*-бутана сопряжено со взаимным перекрытием полос из-за их протяженной вращательной структуры. Чтобы минимизировать эту ошибку мы измерили суммарные интегральные интенсивности всех полос, попадающих в диапазон 300–1100 см⁻¹, отдельно для *транс*- и *гош*-конфигураций *n*-бутана. Линии водорода были вычтены из спектров перед проведением измерений. В этой связи, уравнение (1) может быть сведено к виду:

$$\Delta H = R \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T^{-1}} \right)_P, \quad (2)$$

$$K = \frac{\sum I_T}{\sum I_G}, \quad (3)$$

где $\sum I_T$ и $\sum I_G$ – суммарные интенсивности полос *транс*- и *гош*-конформеров *n*-бутана в спектре. Согласно полученной зависимости (рис. 3а), величина энтальпии перехода *транс*–*гош* составляет 657 ± 66 кал/моль (доверительная вероятность 95%), что согласуется с наиболее поздними теоретическими (647 ± 7 кал/моль) и экспериментальными (660 ± 22 кал/моль) исследованиями [10, 11]. Ошибка измерения обусловлена шумом в экспериментальных спектрах, вариацией перекрытия полос конформеров, вносимым вкладом неучтенных горячих полос, а также зависимостью самой величины энтальпии от температуры среды [11, 18, 27]. Как показано на рис. 3, отношение интенсивностей *транс*/*гош* в случае смеси *n*-бутана с метаном при высоком давлении немного ниже по сравнению с чистым *n*-бутаном при комнатной температуре. Смещение отношения при давлении 40 атм эквивалентно концентрациям

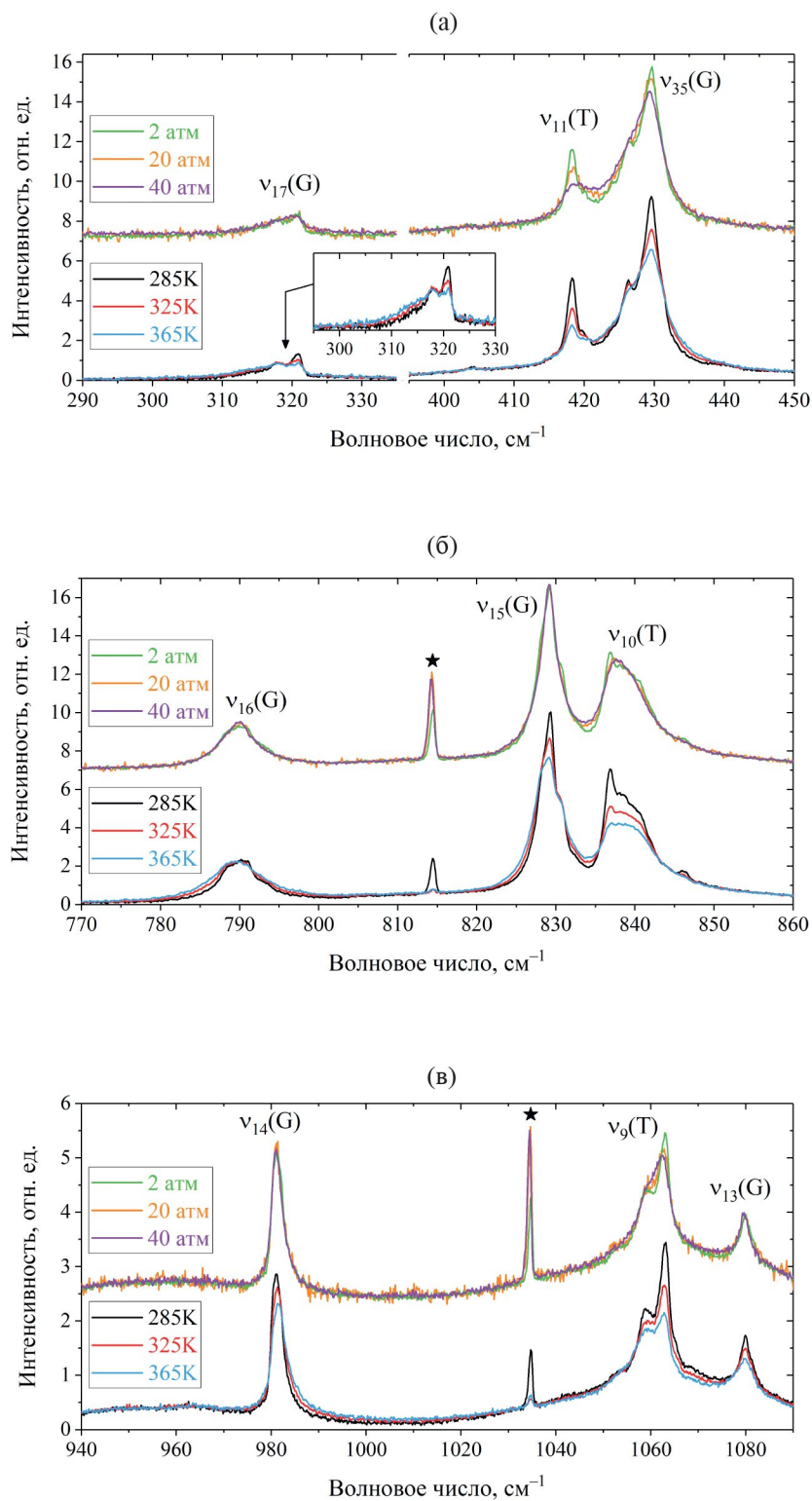


Рис. 2. Влияние температуры и давления на колебательные полосы КР *n*-бутана в области 290–450 см⁻¹ (а), 770–860 см⁻¹ (б) и 940–1090 см⁻¹ (в). Нижние спектры соответствуют чистому *n*-бутану при температурах 285, 325 и 365 К (давление 2 атм). Сверху приведены спектры чистого *n*-бутана при давлении 2 атм и смеси *n*-бутан/метан (4/96%) при давлении 20 и 40 атм (температура 300 К), где полосы метана были вычтены. Все спектры нормированы по интегральной интенсивности. Полосы *транс*- и *гаиш*-конформеров обозначены символами (Т) и (G) соответственно. Положения линий водорода обозначены звездочками.

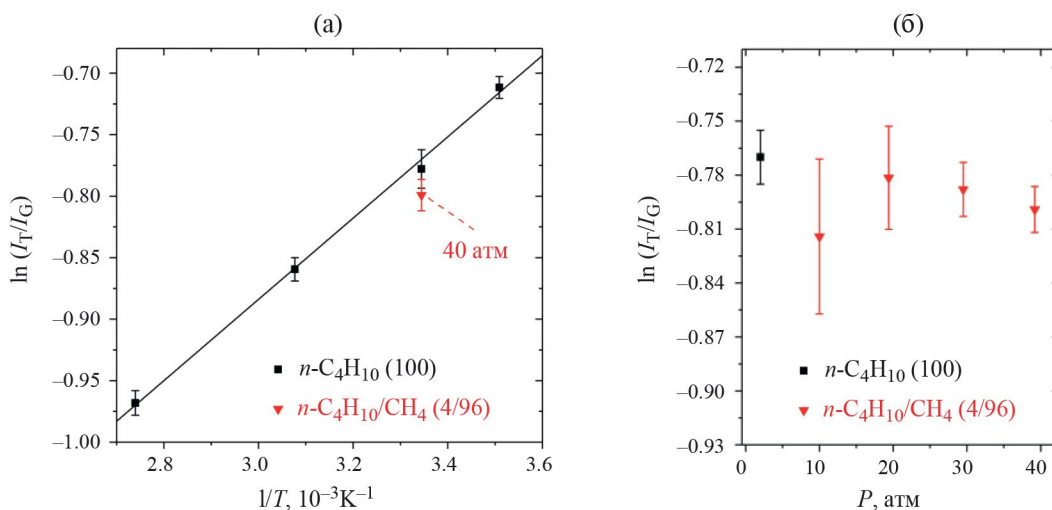


Рис. 3. Зависимости натурального логарифма отношения интенсивностей полос *транс*- и *гауш*-конформеров *n*-бутана от температуры (а) и давления (б). Линейная аппроксимация показана сплошной линией. Доверительные интервалы указаны для 95% доверительной вероятности.

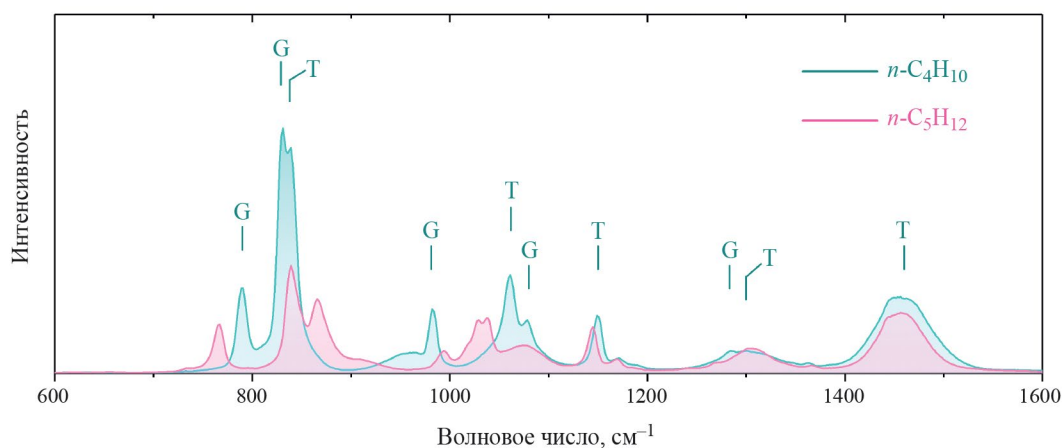


Рис. 4. Спектры КР *n*-бутана и *n*-пентана в диапазоне 600–1600 см^{-1} . Полосы *транс*- и *гауш*-конформеров *n*-бутана обозначены символами (Т) и (G) соответственно.

конформеров в чистом *n*-бутане при температуре 307 К и давлении 2 атм. Однако, мы полагаем, что наблюдаемое изменение отношения может быть вызвано не столько конформационным перераспределением, сколько вносимой систематической погрешностью за счет уширения полос с ростом давления.

Оценим влияние изменения спектральных характеристик *n*-бутана на ошибку измерения концентраций основных компонентов природного газа с помощью спектроскопии КР. Примем, что во внимание расположение характеристических полос других молекул в составе природного газа [42], точность измерения *n*-пентана является наиболее чувствительной к изменениям в спектре *n*-бутана.

Это обусловлено перекрытием его характеристических полос (839 и 867 см^{-1}) полосами $\nu_{10}(\text{T})$ и $\nu_{15}(\text{G})$ *n*-бутана, которые относятся к различным конформерам (рис. 4). Мы оценили ошибку измерения *n*-пентана с помощью следующего выражения:

$$E_{\text{ГГ}} = C \frac{A(T, P) - A(T_0, P_0)}{B(T_0)}, \quad (4)$$

где C – концентрация *n*-бутана в природном газе, A – интегральная интенсивность в спектре *n*-бутана, вычисленная в области характеристического пика *n*-пентана 822.5–855.9 см^{-1} [42], B – интегральная интенсивность характеристического пика

n-пентана в чистом газе, T и P — давление и температура среды, $T_0 = 300$ К, $P_0 = 2$ атм. Расчеты были выполнены для 4% *n*-бутана в природном газе. Как показано на рис. 5, вариация температуры анализируемой пробы газа в широком диапазоне 270–370 К приводит к абсолютной ошибке измерения *n*-пентана порядка 0.1%, в случае использования референсного спектра *n*-бутана, полученного при комнатной температуре. Отклонение температуры газа в пределах ± 5 К приведет к ошибке 290 ppm. С ростом давления природного газа ошибка измерения также возрастает и достигает 700 ppm при 40 атм. Отметим, что требуемый диапазон изменения концентрации *n*-пентана в природном газе составляет от 10 ppm до 2% [7]. Таким образом для измерения *n*-пентана с точностью 10 ppm, флуктуации температуры и давления пробы не должны превышать ± 0.2 К и ± 0.6 атм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что вариация температуры более чем на 0.2 К и давления более чем на 0.6 атм приводит к значимым изменениям формы колебательных полос в спектре КР *n*-бутана. Помимо перераспределения интенсивности между колебательно-вращательными линиями внутри каждой полосы, вариация температуры приводит к изменению относительной интенсивности полос *n*-бутана из-за конверсии конформеров *транс-гош*. Среда метана оказывает пренебрежимо малый эффект на конформационное равновесие *n*-бутана в диапазоне давления 0–40 атм при комнатной температуре. Энтальпия перехода между *транс*- и *гош*-конформерами *n*-бутана в газовой фазе, вычисленная из полученных экспериментальных данных и усредненная по диапазону температуры 285–365 К, составила 657 ± 66 кал/моль. Доминирующий вклад в ошибку измерения вносят эффекты уширения и сужения полос при вариации давления и температуры газа. Одним из способов ее минимизации является применение модельных спектров каждого конформера полученных на основе параметров каждой колебательно-вращательной линии. Необходимо отметить, что на текущий момент квантово-химические модели не позволяют проводить расчеты вращательной структуры спектров молекул с большим количеством атомов с требуемой точностью. Однако, принимая во внимание динамику их развития, мы полагаем, что в ближайшем будущем появятся более совершенные версии и позволят решить данную задачу. Использование этих данных, в свою очередь, повысит точность измерений состава природного газа с помощью спектроскопии КР.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-77-10046, <https://rscf.ru/project/19-77-10046/>

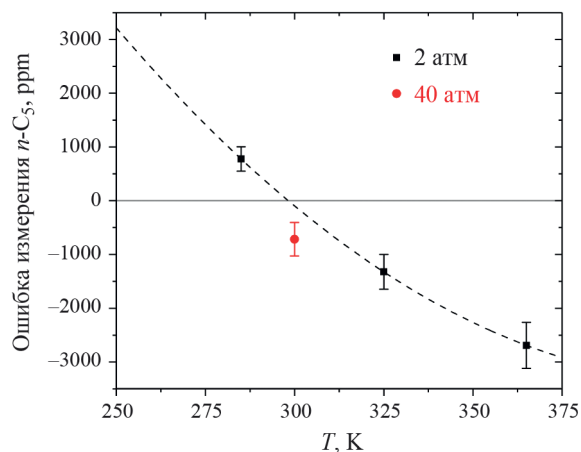


Рис. 5. Абсолютная ошибка измерения концентрации *n*-пентана (используя полосу с частотой 839 см^{-1}) в природном газе в случае игнорирования влияния температуры и давления метана на спектр *n*-бутана. Концентрация *n*-бутана составляет 4%. Доверительные интервалы указаны для 95% доверительной вероятности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Guo J., Luo Z., Liu Q. et al. // Sensors. 2021. V. 21. № 10. P. 3539. <https://doi.org/10.3390/s21103539>
- Knebl A., Domes C., Domes R. et al. // Anal. Chem. 2021. V. 93. № 30. P. 10546. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c01500>
- Hanf S., Keiner R., Yan D. et al. // Ibid. 2014. V. 86. № 11. P. 5278. <https://doi.org/10.1021/ac404162w>
- Petrov D.V., Matrosov I.I., Zaripov A.R. et al. // Sensors. 2022. V. 22. № 9. P. 3492. <https://doi.org/10.3390/s22093492>
- Wang J., Chen W., Wang P. et al. // Opt. Express. 2021. V. 29. № 20. P. 32296. <https://doi.org/10.1364/oe.437693>
- Bai Y., Xiong D., Yao Z. et al. // J. Raman Spectrosc. 2022. V. 53. № 5. P. 1023. <https://doi.org/10.1002/jrs.6320>
- ГОСТ 31371.7–2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов.
- Allinger N.L., Fermann J.T., Allen W.D. et al. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 12. P. 5143. <https://doi.org/10.1063/1.473993>
- Rosenthal L., Rabolt J.F., Hummel J. // Ibid. 1982. V. 76. № 2. P. 817. <https://doi.org/10.1063/1.443052>
- Balabin R.M. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, № 6. P. 1012. <https://doi.org/10.1021/jp809639s>

11. *Barna D., Nagy B., Csontos J. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2012. V. 8, № 2. P. 479.
<https://doi.org/10.1021/ct2007956>
12. *Whalley E.* // Rev. Phys. Chem. Japan. 1980. V. 50. P. 119
13. *Taniguchi Y.* // J. Mol. Struct. 1985. V. 126. P. 241.
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(85\)80117-4](https://doi.org/10.1016/0022-2860(85)80117-4)
14. *Taniguchi Y., Takaya H., Wong P.T.T. et al.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 75, № 10. P. 4815.
<https://doi.org/10.1063/1.441908>
15. *Dare-Edwards M.P., Gardiner D.J., Walker N.A.* // Nature. 1985. V. 316, № 6029. P. 614.
<https://doi.org/10.1038/316614a0>
16. *Kasezawa K., Kato M.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113, № 25. P. 8607.
<https://doi.org/10.1021/jp900073p>
17. *Verma A.L., Murphy W.F., Bernstein H.J.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60, № 4. P. 1522.
<https://doi.org/10.1063/1.1681228>
18. *Murphy W.F., Fernández-Sánchez J.M., Raghavachari K.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95, № 3. P. 1124.
<https://doi.org/10.1021/j100156a020>
19. *Kint S., Scherer J.R., Snyder R.G.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73, № 6. P. 2599.
<https://doi.org/10.1063/1.440471>
20. *Petrov D. V., Matrosov I.I., Zaripov A.R.* // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125, № 1. P. 5.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X18070226>
21. *Tanichev A.S., Petrov D.V.* // J. Raman Spectrosc. 2022. V. 53, № 3. P. 654.
<https://doi.org/10.1002/jrs.6145>
22. *Tanichev A.S., Petrov D.V.* // Molecules. 2023. V. 28, № 8. P. 3365.
<https://doi.org/10.3390/molecules28083365>
23. *Komasa J., Piszczatowski K., Łach G. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2011. V. 7, № 10. P. 3105.
<https://doi.org/10.1021/ct200438t>
24. *Roueff E., Abgrall H., Czachorowski P. et al.* // Astron. Astrophys. 2019. V. 630, № May 2020.
<https://doi.org/10.1051/0004-6361/201936249>
25. *Sung K., Steffens B., Toon G.C. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2020. V. 251. P. 107011.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2020.107011>
26. *Bernath P.F., Bittner D.M., Sibert E.L.* // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123, № 29. P. 6185.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b03321>
27. *Gassler G., Hüttner W.* // Zeitschrift für Naturforsch.— Sect. A J. Phys. Sci. 1990. V. 45, № 2. P. 113.
<https://doi.org/10.1515/zna-1990-0206>
28. *Kozlov D.N., Smirnov V.V., Volkov S.Y.* // Appl. Phys. B. 1989. V. 48. P. 273.
<https://doi.org/10.1007/BF00694359>
29. *Strekalov M.L., Burshtein A.I.* // Chem. Phys. 1981. V. 60. № 1. P. 133.
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)80112-7](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)80112-7)
30. *Strekalov M.L., Burshtein A.I.* // Ibid. 1983. V. 82. № 1–2. P. 11.
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(83\)85344-0](https://doi.org/10.1016/0301-0104(83)85344-0)
31. *Tanichev A.S., Petrov D.V.* // Spectrochim. Acta — Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2023. V. 291. P. 122396.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122396>
32. *Szasz G.J., Sheppard N., Rank D.H.* // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 7. P. 704.
<https://doi.org/10.1063/1.1746978>
33. *Sheppard N., Szasz G.J.* // Ibid. 1949. V. 17. № 1. P. 86.
<https://doi.org/10.1063/1.1747059>
34. *Ito K.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 10. P. 2430.
<https://doi.org/10.1021/ja01106a046>
35. *Chen S.S., Wilhoit R.C., Zwolinski B.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1975. V. 4. № 4. P. 859.
<https://doi.org/10.1063/1.555526>
36. *Durig J.R., Compton D.A.C.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 2. P. 265.
<https://doi.org/10.1021/j100465a012>
37. *Compton D.A.C., Montero S., Murphy W.F.* // Ibid. 1980. V. 84. № 26. P. 3587.
<https://doi.org/10.1021/j100463a018>
38. *Colombo L., Zerbi G.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 4. P. 2013.
<https://doi.org/10.1063/1.440298>
39. *Stidham H.D., Durig J.R.* // Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc. 1986. V. 42. № 2–3. P. 105.
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(86\)80169-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(86)80169-6)
40. *Durig J.R., Wang A., Beshir W. et al.* // J. Raman Spectrosc. 1991. V. 22. № 11. P. 683.
<https://doi.org/10.1002/jrs.1250221115>
41. *Herrebout W.A., Van Der Veken B.J., Wang A. et al.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 2. P. 578.
<https://doi.org/10.1021/j100002a020>
42. *Petrov D.* // Anal. Chem. 2021. V. 93. № 48. P. 16282.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c03358>

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 539.194

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗОТОПОЛОГОВ NNO
В ОБЛАСТИ 4200–6500 см⁻¹

© 2024 г. Л. Н. Синеца^{a, *}, В. И. Сердюков^{a, **}, Н. М. Емельянов^{a, ***}

^aИнститут оптики атмосферы им. В.Е. РАН, Сибирское отделение, 634055, Томск, Россия

*e-mail: sln@iao.ru

**e-mail: serd49@mail.ru

***e-mail: nikita.emelyanov.92@mail.ru

Поступила в редакцию 10.11.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Спектры поглощения семи изотопологов NNO (¹⁴N¹⁴N¹⁶O, ¹⁵N¹⁴N¹⁶O, ¹⁴N¹⁵N¹⁶O, ¹⁴N¹⁴N¹⁸O, ¹⁵N¹⁵N¹⁶O, ¹⁵N¹⁵N¹⁸O и ¹⁵N¹⁴N¹⁸O) исследованы в области 4200–6500 см⁻¹ с помощью фурье-спектрометра Bruker FS-125M, используя образец, состоящий из NO (80% ¹⁵N¹⁸O и 20% ¹⁴N¹⁶O), а также небольшого количества изотопологов N₂O. Погрешность измерения центров линий составила 0.0003 см⁻¹, погрешность измерения интенсивностей линий 5–15%. Спектроскопические постоянные 27 полос определены при фитинге параметров контура линии к набору измеренных данных. Отмечено, что среднеквадратичное отклонение измеренных центров линий от рассчитанных (0.0005 см⁻¹–0.0027 см⁻¹) было близко к экспериментальной погрешности.

Ключевые слова: изотополог закиси азота, фурье-спектроскопия, высокое разрешение, положение линий, спектроскопические константы

DOI: 10.31857/S0044453724060107, EDN: PXYLBR

ВВЕДЕНИЕ

N₂O один из наиболее важных атмосферных газов, играющий значительную роль в парниковом эффекте атмосферы. Наиболее распространенными изотопологами закиси азота являются изотопологи ¹⁴N¹⁴N¹⁶O (с содержанием в естественной смеси согласно [1] 9.903×10⁻¹), ¹⁵N¹⁴N¹⁶O (3.641×10⁻³), ¹⁴N¹⁵N¹⁶O (3.641×10⁻³), ¹⁴N¹⁴N¹⁸O (1.986×10⁻³), ¹⁵N¹⁵N¹⁶O (3.654×10⁻³), ¹⁵N¹⁵N¹⁸O (0.00145%) и ¹⁵N¹⁴N¹⁸O (0.00145%). Современные исследования показывают, что основной изотополог изучен очень хорошо, в то время как редкие изотопологи нуждаются в исследовании, либо в уточнении данных, хотя они могут быть информативны для анализа определенных газовых смесей.

В базе данных HITRAN[1] имеется информация о линиях поглощения пяти изотопологов. Для изотополога ¹⁴N¹⁴N¹⁸O в диапазоне 3000–6000 см⁻¹ эта информация взята из работ [2,3], а для остальных изотопологов представлены данные таблицы работы [2]. Амио [4] изучил семь полос изотополога ¹⁵N¹⁴N¹⁸O в диапазоне 2000–3500 см⁻¹, а также девяти полос ¹⁵N¹⁵N¹⁶O в диапазоне

4200–6400 см⁻¹. Совсем недавно шесть полос изотополога ¹⁵N¹⁴N¹⁸O были изучены Вангом и др. [5] в немного более широком диапазоне 1200–3500 см⁻¹, в области более высоких волновых чисел наблюдались две полосы ¹⁵N¹⁴N¹⁸O. Григс и др. [6] зарегистрировали на дифракционном спектрометре четыре полосы ¹⁵N¹⁵N¹⁸O в диапазоне 4200–4600 см⁻¹. Манц и др. [7] зарегистрировали полосу 2ν₃ при 4358 см⁻¹, а также пять полос ¹⁵N¹⁵N¹⁸O в диапазоне 4200–4900 см⁻¹. Полоса 3ν₃ изотополога ¹⁵N¹⁴N¹⁸O вблизи 6492 см⁻¹ изучалась Лю и др. [8]. Люлин и др. [9] зарегистрировали недавно на фурье-спектрометре 10 полос ¹⁵N¹⁵N¹⁶O в области 5800–7500 см⁻¹. В работе [10] на основе всех имеющихся экспериментальных данных затабулирован лист линий изотопологов ¹⁵N¹⁵N¹⁶O и ¹⁵N¹⁵N¹⁸O.

В данной работе представлены результаты исследования спектра NNO в области 4200–6500 см⁻¹. Спектр образца, состоящего из NO (80% ¹⁵N¹⁸O и 20% ¹⁴N¹⁶O) и следовых количеств изотопологов N₂O, регистрировали на фурье-спектрометре Bruker IFS-125M. Было обнаружено, что образец содержал множество изотопологов закиси азота в повышенных концентрациях. В работе [11] мы провели исследование пяти полос изотополога ¹⁵N¹⁴N¹⁸O. В данной статье мы проводим анализ

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

Таблица 1. Условия эксперимента

Спектральное разрешение	0.0056 см ⁻¹
Оптическая длина пути	2400 см
Давление	16 мбар
Температура	24 ± 1 °С
Отношение сигнала к шуму	3000
Источник излучения	Галогеновая лампа
Диафрагма	0.7 мм
Длительность измерений	10 дней
Фотоприемник	InGaAs

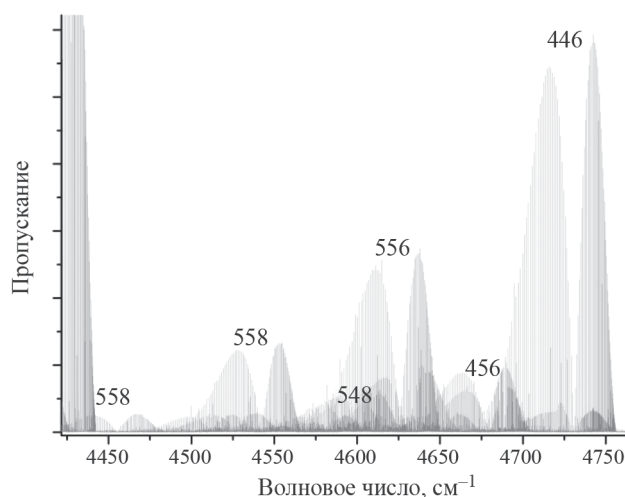


Рис. 1. Состав записанного спектра в области 4400–4800 см⁻¹. Указана полосы 2ν₃ ¹⁴N₂¹⁶O (446), ¹⁵N₂¹⁸O (558), ¹⁵N₂¹⁶O (556), ¹⁴N¹⁵N¹⁶O (456) и ¹⁵N¹⁴N¹⁸O (548).

полос семи остальных изотопологов, зарегистрированных в спектре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектр поглощения закиси азота в диапазоне 4200–6500 см⁻¹ зарегистрирован с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS-125M со спектральным разрешением 0.0056 см⁻¹ и многолучевой газовой кюветой с базой 60 см. Общий путь луча в кювете составил 2400 см. Спектрометр был оснащен галогенной лампой, германиевым фотодетектором и светоделителем из CaF₂. Давление пробы измерялось датчиком АИР-20/М2-Н с погрешностью 0.03 гПа. К усредненной интерферограмме применялся метод фазовой коррекции Мерца с фазовым разрешением 1 см⁻¹. Аподизация не применялась. Термостабилизация помешения позволяла осуществлять длительную запись (до 10 суток). Отношение сигнал/шум в записанных спектрах составляло около 3000 для сильных

линий в области измерений. Это обеспечило хорошую точность определения параметров контура линий с интенсивностью выше 10⁻²⁶ см/молекулу при 296 К. Спектр поглощения смеси закиси азота регистрировали при давлении газа 16 мбар. Условия измерений приведены в табл. 1.

Мы использовали образцы NO фирмы ИЗО-ТОП (80% ¹⁵N¹⁸O и 20% ¹⁴N¹⁶O), содержащий небольшое количество изотопологов N₂O. Химические процессы внутри образца приводят к появлению ряда изотопологов закиси азота. Парциальное давление компонентов смеси определялось путем сравнения экспериментальных интенсивностей линий изотопологов NO и N₂O в зарегистрированном спектре с интенсивностями линий из базы данных HITRAN2020 [1]. Установлено, что парциальное давление всех изотопологов N₂O составляло около 1 мбар. Записанный спектр был очень плотным. В спектре обнаружили полосы поглощения девяти изотопологов N₂O. На рис. 1 показан фрагмент записанного спектра. Большинство обнаруженных полос уже исследовано в литературе.

Доплеровская полуширина на полувысоте (HWHM) составляла 0.0039 см⁻¹ для NNO при температуре измерения, что было меньше разрешения спектрометра 0.0056 см⁻¹. Это ограничивает точность измерений, особенно интенсивности и полуширины линии. На погрешность измерения центра линии разрешение оказывает меньшее влияние. Для измерений мы выбрали изолированные линии, рядом с которыми не было соседних линий в пределах 3 полуширин γ от центра линии. За изоляцией линий дополнительно следили по плавности относительного распределения интенсивности линий в полосе.

Параметры линий (центры линий, интенсивности) определялись с помощью программного пакета Wxspc, который позволяет осуществлять автоматический поиск пиков с использованием алгоритмов распознавания образов [12]. Этот программный пакет также позволяет подгонять параметры контура линии к набору измеренных данных с использованием процедуры регуляризации Тихонова. Параметры линии определялись по профилю Фойгта. Помимо подгонки измеренного профиля линии, программа определяла параметры инструментальной функции.

Частотная шкала фурье-спектрометра калибровалась по положениям 84 линий H₂¹⁶O в области 4000–6000 см⁻¹ с интенсивностями более 3 × 10⁻²⁵ см/молекулу. Положения линий взяты из работы [1]. Отклонение калиброванных центров линий от данных в базе данных HITRAN [1] не превышало 0.0003 см⁻¹, что определяет точность измерений фурье-спектрометра. Дополнительная проверка точности измерений центров линий была проведена с помощью наиболее точных измерений

линий поглощения NNO, выполненных в последнее время. На рис. 2 показаны различия между наблюдаемыми и расчетными значениями положения линий в зависимости от квантового числа m , где $m = -J$ для Р-ветви и $m = J + 1$ для R-ветви полосы 448. Отличие измеренных центров линий 448 от данных работы [3] не превышает 0.0003 см^{-1} , что и определяет погрешность измерений центров линий на данном спектрометре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ зарегистрированного спектра

В спектре мы обнаружили полосы семи изотопологов: $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ и $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$. Линии были идентифицированы с использованием комбинационных разностей (КР) основных состояний, которые достаточно различны для разных изотопологов. В табл. 2 показаны комбинационные разности $\text{КР}(J) = R(J-2) - P(J)$ изотопологов NNO для двух значений вращательного квантового числа J основного состояния. Изотопологи $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ и $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, а также $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ и $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$, различающиеся массой второго атома азота, имеют наиболее близкие комбинационные разности. При $J = 20$ КД (J) различаются на 0.0016 см^{-1} , тогда как при $J = 30$ эта разница достигает 0.006 см^{-1} и может быть надежно зарегистрирована спектрометром.

С помощью комбинационных разностей основных состояний были определены положения линий 30 колебательно-вращательных полос различных изотопологов. Для расчета комбинационных различий мы использовали спектроскопические константы из [2]. Наблюдаемые положения линий этих полос были использованы для аппроксимации спектроскопических констант верхних колебательных состояний, полученных по известному уравнению

$$E_V(J) = G_V + B_V J(J+1) - D_V [J(J+1)]^2, \quad (1)$$

где G_V – значение колебательного члена, B_V – постоянная вращения, D_V – константа центробежного искажения. Подполосы e-e- и f-f-полосы рассматривались отдельно. Подогнанные значения спектроскопических констант для полос представлены в табл. 3. Среднеквадратические значения разности подгонки (RMS), которые также показаны в таблицах, близки к погрешности наблюдений. Наблюдаемые и рассчитанные положения линий, а также их различия приведены в дополнительном материале. Колебательно-вращательное отнесение следует рассматривать как предварительное из-за сильного перемешивания собственных функций гармонического осциллятора из-за резонансных колебательных взаимодействий в закиси азота.

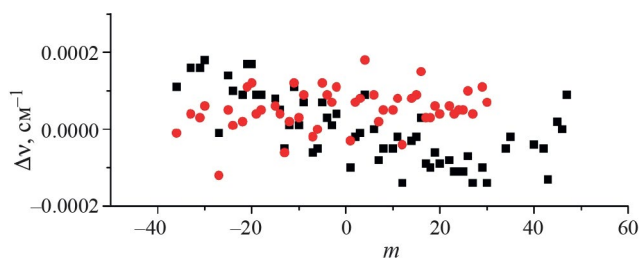


Рис. 2. Отличие измеренных центров линий 448 в данной работе (черные квадраты) и данных работы [3] (красные кружки) от рассчитанных значений.

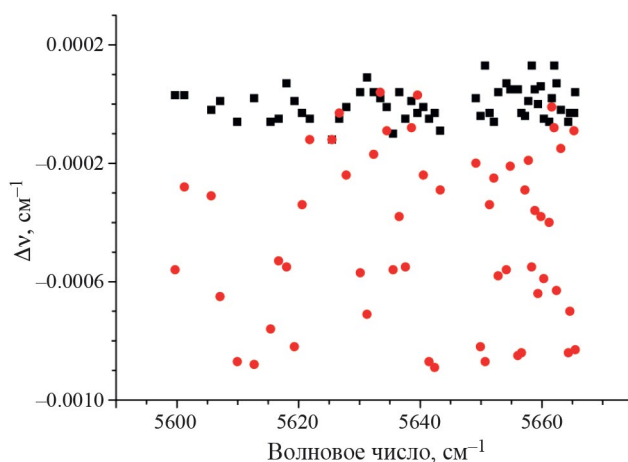


Рис. 3. Отличие измеренных центров линий полосы $\nu_1 + 2\nu_3$ изотополога 446 в данной работе (черные квадраты) и измерений работы [2] (красные кружки) от рассчитанных значений.

$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. Все зарегистрированные полосы $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ наблюдались ранее Тосом [2]. Положения центров линий в работе [2] имеют довольно большие неопределенности. Нам удалось улучшить позиции линий поглощения полос $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. В табл. 3 приведены значения колебательной энергии и вращательных постоянных верхних колебательных уровней. Значения вращательных постоянных, полученные в настоящей работе, близки к данным работы [2], в то время как колебательная энергия G_V верхних состояний отличается на $0.0003 \dots 0.0005 \text{ см}^{-1}$. Среднеквадратичное значение отклонений наших измерений, приведенное в 3 колонке табл. 3 на 1–2 порядка меньше данных работы [2] (колонка 7).

На рис. 3 показаны различия между наблюдаемыми и расчетными значениями положения линий полосы $\nu_1 + 2\nu_3$ $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. Рассчитанные положения линий были получены с использованием спектроскопических констант, представленных в табл. 3.

Таблица 2. Комбинационные разности NNO, cm^{-1}

J	$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$	$^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$	$^{15}\text{N}_2^{18}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$
20	29.781	32.67006	32.67239	30.84564	31.56935	29.77666	31.56915
30	45.036	49.40357	49.40709	46.64563	47.73983	45.02978	47.73953

Таблица 3. Спектроскопические постоянные (в cm^{-1}) для полос $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$

Колебательное состояние $V_1V_2^{1/2}V_3$	Линии	RMS $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$	G_V	B_V	$D_V \times 10^7$	RMS $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$	Ссылки
00°0			0	0.4190111	1.7609193		[2]
12°1	P31/R28	0.06	4630.1614(2) ^{a)} 4630.16115	0.4147609(1) 0.414761758	2.378(1) 2.405560	0.218222	[2]
20°1	P33/R34	0.036	4730.8253(8) 4730.82505	0.4121180(4) 0.412118560	1.610(4) 1.620142	0.224375	[2]
24°0	P31/R21	0.089	4910.9962(4) 4910.99555	0.4168956(2) 0.416899659	3.482(3) 3.603352	0.431905	[2]
10°2	P40/R36	0.056	5646.7406(1) 5646.74019	0.4103077(6) 0.410308009	1.706(4) 1.711981	0.448	[2]
22°1	P27/R32	0.092	5888.1066(3) 5888.10587	0.4129280(2) 0.412930176	2.329(2) 2.372173	0.513077	[2]
30°1	P31/R34	0.054	5974.8456(2) 5974.84507	0.4106711(9) 0.410671277	1.362(8) 1.364569	0.518974	[2]
42°0	P20/R31	0.12	6295.4483(9) 6295.44763	0.4124065(5) 0.412409340	2.095(4) 2.159055	0.392353	[2]
00°3	P43/R44	0.098	6580.8541(2) 6580.85370	0.4086356(8) 0.408635527	1.745(4) 1.745407	0.447458	[2]
32°0	P32/R35	0.22	5026.3033(2) 5026.30292	0.4143710(1) 0.414404152	2.2811(9) 2.349362		[2]

^{a)} В скобках дана погрешность в единицах последней значащей цифры.

Таблица 4. Спектроскопические постоянные (в cm^{-1}) для полос $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$

Колебательное состояние $V_1V_2^{1/2}V_3$	Линии	RMS $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$	G_V	B_V	$D_V \times 10^7$	RMS $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$	Ссылки
00°0			0	0.381865(2)	1.4673(9)		[6]
00°2	P57/R51	0.071	4266.9816(1) 4266.9827(8)	0.375806(3) 0.38184(2)	1.458(1) 1.46(6)	1.35	[6]
12°1	P35/R33	0.072	4455.0750(2) 4455.0788(10)	0.378100(1) 0.37803(2)	1.910(9) 1.71(8)	3.51	[7]
20°1	P45/R41	0.085	4541.9581(2) 4541.9597(12)	0.375968(6) 0.38192(3)	1.278(3) 1.65(9)	2.5	[6]
32°0	P40/R37	0.19	4808.7252(5) 4808.7327(13)	0.377763(2) 0.37795(4)	1.816(1) 3.06(16)	-1.34	[7]
00°3	P37/R37	0.11	6358.1417(3)	0.372770(1)	1.461(1)		

Рисунок показывает, что неопределенность в наблюдаемых нами положениях линий в 4 раза лучше, чем опубликованная в [2].

$^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$. Из пяти зарегистрированных полос $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ четыре полосы наблюдались ранее Григгсом и Манцом [6, 7]. Положения центров линий в работах [6, 7] имеют довольно большие неопределенности. В табл. 4 приведены значения колебательной энергии и вращательных постоянных верхних колебательных уровней. Значения вращательных постоянных, полученные в настоящей работе, близки к данным работы [6, 7], в то время как колебательная энергия G_V верхних состояний отличается на $0.0003\dots 0.0005\text{ см}^{-1}$. Среднеквадратичное значение отклонений наших измерений, приведенное в 3 колонке табл. 4 на 1–2 порядка меньше данных работ [6, 7] (колонка 7).

На рис. 4 показаны различия между наблюдаемыми и расчетными значениями положения линий полосы $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ изотополога $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$. Рассчитанные положения линий были получены с использованием спектроскопических констант, представленных в табл. 4.

Из рис. 4 следует, что неопределенность в наблюдаемых нами положениях линий на два порядка лучше, чем опубликованная в [7].

$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$. В табл. 5 приведены значения колебательной энергии и вращательных постоянных колебательного уровня. 00^2 . Значения вращательных постоянных, полученные в настоящей работе, близки к данным работы [3].

$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$. Все три зарегистрированные полосы $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ наблюдались ранее Тосом [2]. Затабулированные положения центров линий [2] дают синусоидальное отличие от наших данных (рис. 6), что вызвано неправильными значениями вращательных постоянных. В табл. 6 приведены значения колебательной энергии и вращательных постоянных верхних колебательных уровней.

$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. Из двух зарегистрированных полос $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ полоса с центром 4373.6060 см^{-1} наблюдались ранее Тосом [2]. Затабулированные положения центров линий [2] дают резкое отличие от наших данных на высоких значениях вращательного квантового числа (рис. 7), что свидетельствует о неправильном значении постоянной центробежного искажения, полученной в работе [2]. В табл. 6 приведены значения колебательной энергии и вращательных постоянных верхних колебательных уровней.

$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$. Полосы $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ уже наблюдались в работе [11]. В настоящей работе уточнены значения вращательных постоянных.

$^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$. Все четыре зарегистрированные полосы $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ наблюдались ранее Тосом [2]. Полоса $3\nu_3$ была исследована ранее в работе [9],

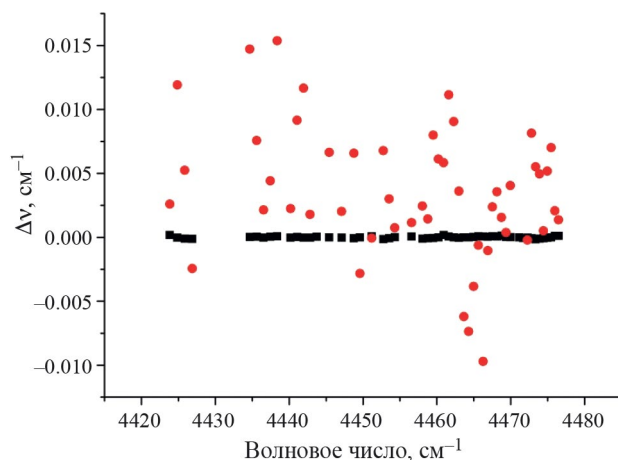


Рис. 4. Отличие измеренных центров линий полосы $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ изотополога $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ в данной работе (черные квадраты) и измерений работы [7] (красные кружки) от рассчитанных значений.

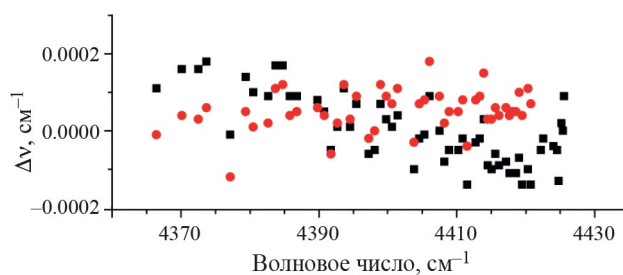


Рис. 5. Отличие измеренных центров линий полосы $2\nu_3$ изотополога $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ в данной работе (черные квадраты) и измерений работы [3] (красные кружки) от рассчитанных значений.

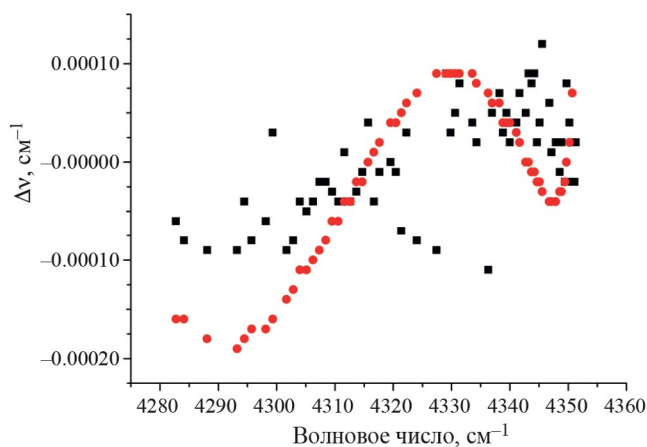


Рис. 6. Отличие измеренных центров линий полосы $2\nu_3$ изотополога $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ в данной работе (черные квадраты) и измерений работы [2] (красные кружки) от рассчитанных значений.

Таблица 5. Спектроскопические постоянные (в см^{-1}) для полос $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$

Колебательное состояние $V_1V_2^{1/2}V_3$	Линии	RMS $\times 10^3 \text{ см}^{-1}$	G_V	B_V	$D_V \times 10^7$	RMS $\times 10^3 \text{ см}^{-1}$	Ссылки
00°0			0	0.3955784(2)	1.584(3)		[4]
00°2	P36/R46	0.089	4403.0276(2)	0.3891191(6)	1.5776(3)		
			4403.02759	0.389117140	1.580975	-0.112586	[3]

Таблица 6. Спектроскопические постоянные (в см^{-1}) для полос $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$

Колебательное состояние $V_1V_2^{1/2}V_3$	Линии	RMS $\times 10^3 \text{ см}^{-1}$	G_V	B_V	$D_V \times 10^7$	RMS $\times 10^3 \text{ см}^{-1}$	Ссылки
00°2	P40/R48	0.055	0	0.418981810	1.763264		[2]
			4326.61709(1)	0.4123156(4)	1.7463(2)		
			4326.61717	0.412317083	1.748183	-0.021666	[2]
20°1	P48/R48	0.076	4677.7978(1)	0.4119500(5)	1.7074(2)		
			4677.79785	0.411950301	1.689002	-0.093771	[2]
30°1	P34/R33	0.13	5914.7101(5)	0.4101664(3)	1.6229(2)		
			5914.70926	0.410158758	1.453565		[2]

Таблица 7. Спектроскопические постоянные (в см^{-1}) для полос $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$

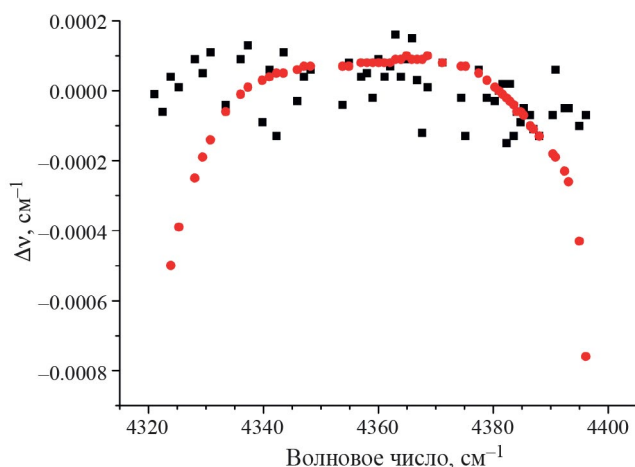
Колебательное состояние $V_1V_2^{1/2}V_3$	Линии	RMS $\times 10^3 \text{ см}^{-1}$	G_V	B_V	$D_V \times 10^7$	RMS $\times 10^3 \text{ см}^{-1}$	Ссылки
00°0			0	0.404857965	1.642938		[2]
00°2	P47/R44	0.08	4373.6060(2)	0.3981326(6)	1.631(3)		
			4373.60609	0.398130258	1.630547	0.0426415	[2]
30°1	P45/R38	0.096	5849.4677(3)	0.396633(9)	1.459(5)		

Таблица 8. Спектроскопические постоянные (в см^{-1}) для полос $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$

Колебательное состояние $V_1V_2^{1/2}V_3$	Линии	RMS $\times 10^3 \text{ см}^{-1}$	G_V	B_V	$D_V \times 10^7$	Ссылки
00°0			0	0.3819194(4)	1.467(1)	[11]
00°2	P47/R45	0.049	4358.2314(1)	0.375636(3)	1.465(1)	
	P45/R43	0.5	4358.2172(1)	0.3756359(4)	1.467(2)	[11]
12°1	P42/R40	0.1	4601.9871(3)	0.376559(1)	1.046(7)	
		2.7	4601.9716(8)	0.3765592(2)	1.015(7)	[11]
32°0	P33/R38	0.21	4853.4279(5)	0.377868(2)	1.2952(2)	
	P50/R50	1.2	4853.4284(3)	0.3778613(6)	1.250(2)	[11]

Таблица 9. Спектроскопические постоянные (в см^{-1}) для полос $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$

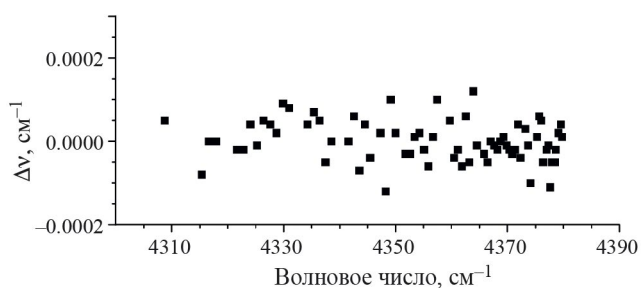
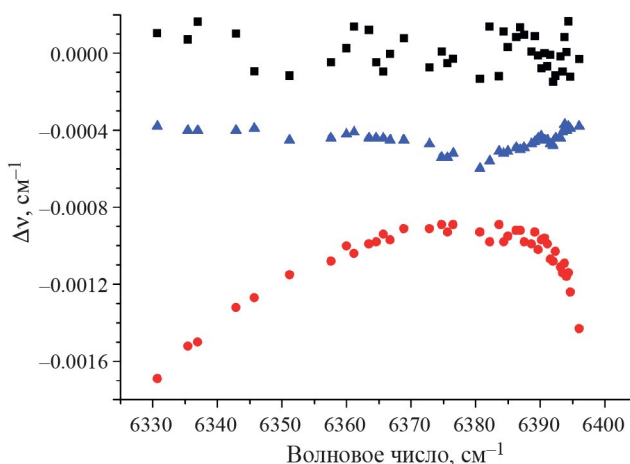
Колесательное состояние $V_1V_2^2V_3$	Линии	RMS $\times 10^3 \text{ см}^{-1}$	G_V	B_V	$D_V \times 10^7$	RMS $\times 10^3 \text{ см}^{-1}$	Ссылки
00°0			0	0.4048602(6)	1.6356		[13]
00°2	P57/R49	0.065	4281.3405(1)	0.398367(3)	1.625(1)		
			4281.340720(47)	0.398367192(60)	1.62414(16)	0.21	[13]
12°1	P41/R38	0.2	4511.8803(5)	0.400897(2)	2.320(1)		
			4511.88041(15)	0.40089427(42)	2.2934(21)	0.73	[13]
20°1	P50/R48	0.11	4625.6042(2)	0.398221(6)	1.565(3)		
			4625.604249(50)	0.39822187(12)	1.57392(67)	0.25	[13]
00°3	P41/R45	0.097	6379.8592(3)	0.395112(8)	1.620(5)		
			6379.858640(9)	0.39511266(7)	1.625(1)	0.51	[9]
			6379.858650(85)	0.39511246(11)	1.61983(31)	0.32	[13]

**Рис. 7.** Отличие измеренных центров линий полосы $2\nu_3$ изотополога $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ в данной работе (черные квадраты) и измерений работы [2] (красные кружки) от рассчитанных значений.

экспериментальные данные которой отличаются от наших данных в среднем на -0.0004 см^{-1} (рис. 6), а также в работе [13], затабулированные данные которой отличаются от наших данных от -0.0008 см^{-1} до -0.0018 см^{-1} . В табл. 9 приведены значения колебательной энергии и вращательных постоянных верхних колебательных уровней.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе зарегистрирован спектр поглощения образца, состоящего из NO, обогащенного до 80% $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ и незначительным количеством изотопологов N_2O . Благодаря химическим

**Рис. 8.** Отличие измеренных центров линий полосы $2\nu_3$ изотополога $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$.**Рис. 9.** Отличие измеренных центров линий полосы $3\nu_3$ изотополога $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ в данной работе (черные квадраты), измерений работы [13] (красные кружки) и [9] (синие треугольники) от рассчитанных значений.

процессам внутри образца семь изотопологов азота вносят вклад в записанный спектр, демонстрируя значительные значения их концентраций.

Для двадцати семи изученных полос семи изотопологов NNO получены более точные чем ранее значения положений центров линий и определены спектроскопические постоянные верхних колебательных состояний переходов. Две полосы зарегистрированы впервые: полоса $3\nu_1 + \nu_3$ изотополога $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ с центром 5849.4677 см^{-1} и полоса $3\nu_3$ изотополога $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ с центром 6358.1417 см^{-1} .

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 23-23-00184).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J. et al. // J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2022. Т. 277. С. 107949. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107949>*
2. *Toth R.A. Linelist of N2O Parameters from 500 to 7500 cm^{-1} // JPL online. 2004.*
3. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Karlovets E.V. et al. // J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2016. Т. 176. С. 62. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.02.020>*
4. *Amiot C. // J. of Molecular Spectroscopy. 1976. Т. 59. № . 2. С. 191. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(76\)90290-3](https://doi.org/10.1016/0022-2852(76)90290-3)*
5. *Wang C.Y., Liu A.W., Perevalov V.I. et al. // Ibid. 2009. Т. 257. № . 1. С. 94. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2009.06.012>*
6. *Griggs Jr J.L., Rao K.N., Jones L.H., Potter R.M. // Ibid. 1967. Т. 22. № . 1–4. С. 383. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(67\)90185-3](https://doi.org/10.1016/0022-2852(67)90185-3)*
7. *Mantz A.W., Rao K.N., Jones L.H., Potter R.M. // Ibid. 1969. Т. 30. № . 1–3. С. 513. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(69\)90283-5](https://doi.org/10.1016/0022-2852(69)90283-5)*
8. *Hu C.L., Perevalov V.I., Cheng C.F. et al. // The J. of Physical Chemistry Letters. 2020. Т. 11. № . 18. С. 7843. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c02136>*
9. *Lyulin O.M., Jacquemart D., Lacome N. et al. // J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2010. Т. 111. № . 3. С. 345. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.10.010>*
10. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Liu A.W., Hu S.M. // Ibid. 2016. Т. 175. С. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.01.038>*
11. *Sinitisa L.N., Serdyukov V.I., Perevalov V.I. // Molecular Physics. 2022. Т. 120. № . 15–16. С. 2078744. <https://doi.org/10.1080/00268976.2022.2078744>*
12. *Kruglova T.V., Shcherbakov A.P. // Optics and Spectroscopy. 2011. V. 111. P. 353. [doi/10.1134/s0030400x1109013x](https://doi.org/10.1134/s0030400x1109013x).*
13. *Gao B., Wang C.Y., Lu Y. et al. // J. of Molecular Spectroscopy. 2010. Т. 259. № . 1. С. 20. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2009.10.006>*

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 535.015

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЛОКАЛИЗОВАННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО
ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА УСЕЧЕННЫХ НАНОКОНУСОВ
К ПОКАЗАТЕЛЮ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СРЕДЫ¹

© 2024 г. А. Е. Рыжикова^a, Т. И. Шабатина^{a, b}, В. Е. Боченков^{b, *}

^aМосковский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия

^bМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: boch@kinet.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 26.10.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Изучено влияние геометрических параметров золотых усеченных наноконусов на чувствительность плазмонно-резонансных систем на их основе. С помощью метода конечных разностей во временной области исследована зависимость длины волны локализованного поверхностного плазмонного резонанса к изменению показателя преломления среды от высоты, угла наклона боковой грани и диаметра основания наноконуса. Выявлены параметры, соответствующие наибольшей чувствительности биосенсоров на основе данных частиц, а также предложены пути ее повышения.

Ключевые слова: локализованный поверхностный плазмонный резонанс, биосенсор, золотой нанодиск, усеченный наноконус, спектр пропускания

DOI: 10.31857/S0044453724060116, EDN: PXLJMU

Одним из перспективных направлений в медицине в настоящее время является применение чувствительных биосенсоров, которые могут использоваться как для мониторинга концентрации жизненно важных веществ в организме, так и для раннего обнаружения присутствия определенных биомолекул — маркеров серьезных заболеваний [1, 2]. Среди различных разрабатываемых биосенсорных платформ интерес представляют оптические сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса, принцип действия которых основан на регистрации сдвига спектральной полосы в спектре поглощения или отражения в результате локального изменения показателя преломления среды, вызванного связыванием целевых биомолекул с поверхностью металлических наноструктур [3]. Селективность при этом обеспечивается за счет предварительной иммобилизации на поверхности сенсора биомолекул, способных специфически связываться с молекулами аналита, а чувствительность определяется материалом и формой плазмонной наноструктуры. В этой связи актуальной задачей является поиск наноструктур, обладающих наибольшей чувствительностью и определение взаимосвязи между формой и спектральными свойствами плазмонных наноструктур.

Наиболее распространенным металлом, используемым для разработки чувствительных элементов плазмонных биосенсорных материалов, является золото, что обусловлено как его высокой стабильностью, так и возможностью возбуждения поверхностного плазмонного резонанса в видимой области спектра. Одним из относительно простых и доступных методов формирования наночастиц металлов с заданной формой в лабораторных условиях является метод коллоидной литографии, основанный на использовании в качестве литографической маски предварительно осажденных на подложки микросфер определенного диаметра [4]. В настоящее время в литературе описано получение с помощью различных модификаций данного метода ряда золотых наноструктур и наночастиц различной формы, в том числе массивов наноотверстий, наноклец, нанопирамид, нанодисков, полумесяцев и др. [5–9]. Известно, что при формировании нанодисков методом коллоидной литографии угол между боковыми стенками и основаниями отличается от прямого за счет уменьшения диаметра отверстия в маске при осаждении металла. Таким образом, наночастицы, получаемые данным способом, имеют форму усеченного наноконуса. При этом обычно принято игнорировать данный факт при описании свойств нанодисков, моделируя их геометрию формой цилиндра. Настоящая работа посвящена изучению зависимо-

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

сти чувствительности золотых наночастиц с формой усеченного наноконуса к показателю преломления среды от его геометрических параметров: угла наклона боковой грани, высоты и диаметра с помощью метода конечных разностей во временной области (finite-difference time domain, FDTD).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Было проведено численное моделирование спектров пропускания наночастиц с формой усеченного наноконуса методом конечных разностей во временной области с помощью программы Ansys Lumerical FDTD [10]. Моделируемая система представляла собой усеченный наноконус с различными высотами h от 17 до 200 нм, углами наклона боковой грани α от 0° до 60° и диаметрами основания D от 200 до 300 нм (рис. 1).

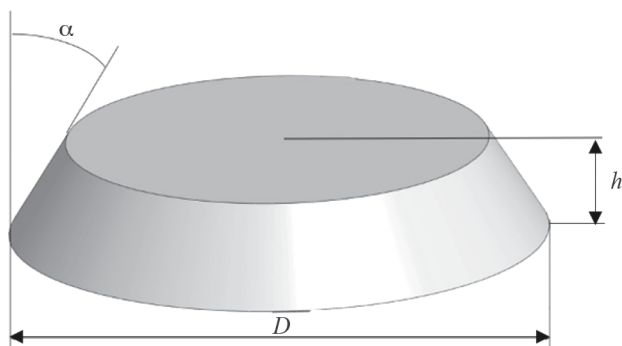


Рис. 1. Золотая наночастица с формой усеченного конуса, диаметром основания D , высотой h и углом наклона боковой грани α .

Для золота использовали приближенную диэлектрическую функцию, построенную на основе экспериментальных данных [11], для подложки брали показатель преломления $n = 1.52$, для остальной области применяли постоянный показатель преломления n от 1.33 до 1.43 с шагом 0.05. В области наночастицы использовали сетку с пространственной дискретизацией $2 \times 2 \times 2$ нм. В качестве граничных условий использовали идеально согласованные слои (PML – Perfectly Matched Layers). Спектры пропускания получали путем определения количества световой энергии, проходящей через поверхность заданной площади после взаимодействия со структурой.

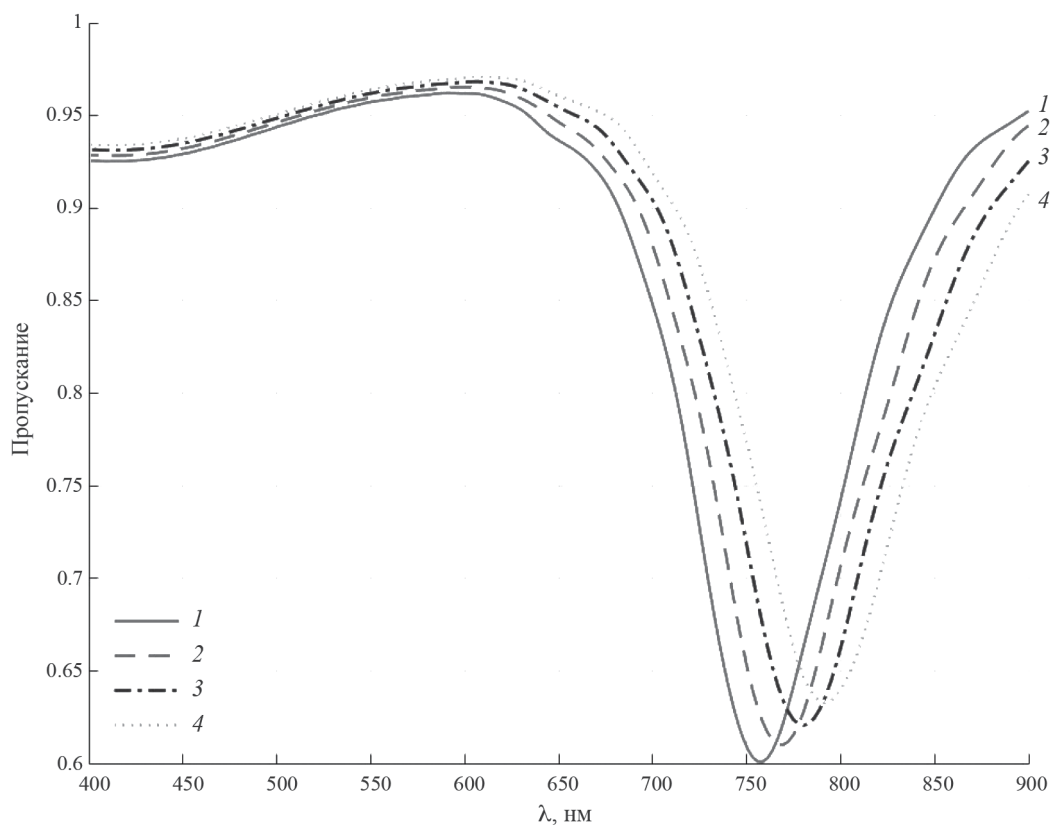


Рис. 2. Спектры пропускания усеченного золотого наноконуса на стеклянной подложке с высотой $h = 20$ нм, диаметром основания $D = 230$ нм и углом наклона боковой грани $\alpha = 30^\circ$ при различных показателях преломления среды: 1.33 (1), 1.38 (2), 1.43 (3), 1.48 (4); λ —длина волны.

Для определения чувствительности моделировали спектры пропускания в диапазоне 400–900 нм при различном значении показателя преломления среды, затем определяли чувствительность (S) по углу наклона линейной зависимости положения полосы плазмонного резонанса от показателя преломления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате моделирования для каждой выбранной геометрии наноконуса получали наборы спектров пропускания при различных показателях преломления среды в диапазоне $n = 1.33–1.48$. Пример серии спектров представлен на рис. 2.

Спектр пропускания золотых усеченных наноконусов имеет минимум в диапазоне 750–800 нм, отвечающий полосе плазмонного резонанса. При увеличении показателя преломления среды, в которой находится наночастица, полоса плазмонного резонанса смещается в сторону длинноволновой области спектра.

Из данных, представленных на рис. 3 видно, что длина волны полосы плазмонного резонанса прямо пропорциональна показателю преломления среды. В соответствии с определением, численное

значение чувствительности определяли по коэффициенту наклона из аппроксимации полученных данных линейной функцией. Для каждого полученного значения чувствительности рассчитывали величину стандартной ошибки.

Используя данный подход, нами была рассчитана зависимость чувствительности золотого усеченного наноконуса от высоты, угла наклона боковой

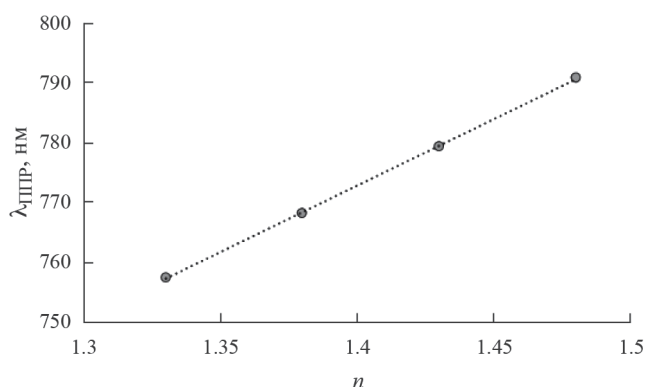


Рис. 3. Зависимость положения полосы плазмонного резонанса от показателя преломления среды (n).

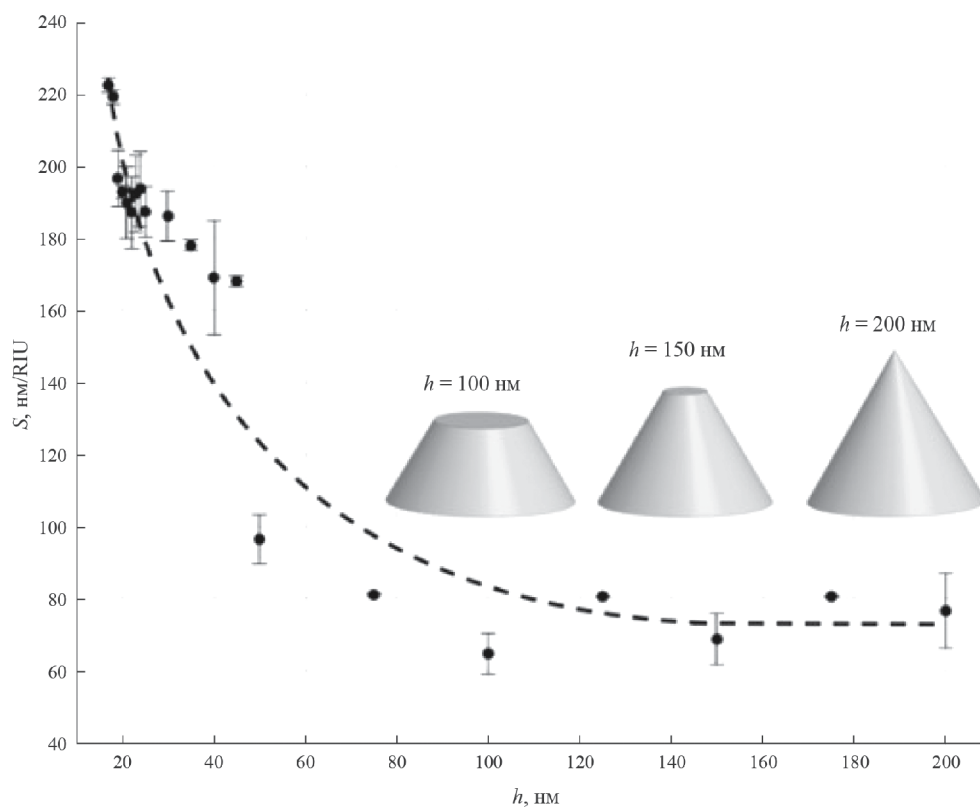


Рис. 4. Зависимость чувствительности усеченного наноконуса на стеклянной подложке с диаметром основания $D = 230$ нм и наклоном боковой грани $\alpha = 30^\circ$ от высоты h ; S — чувствительность.

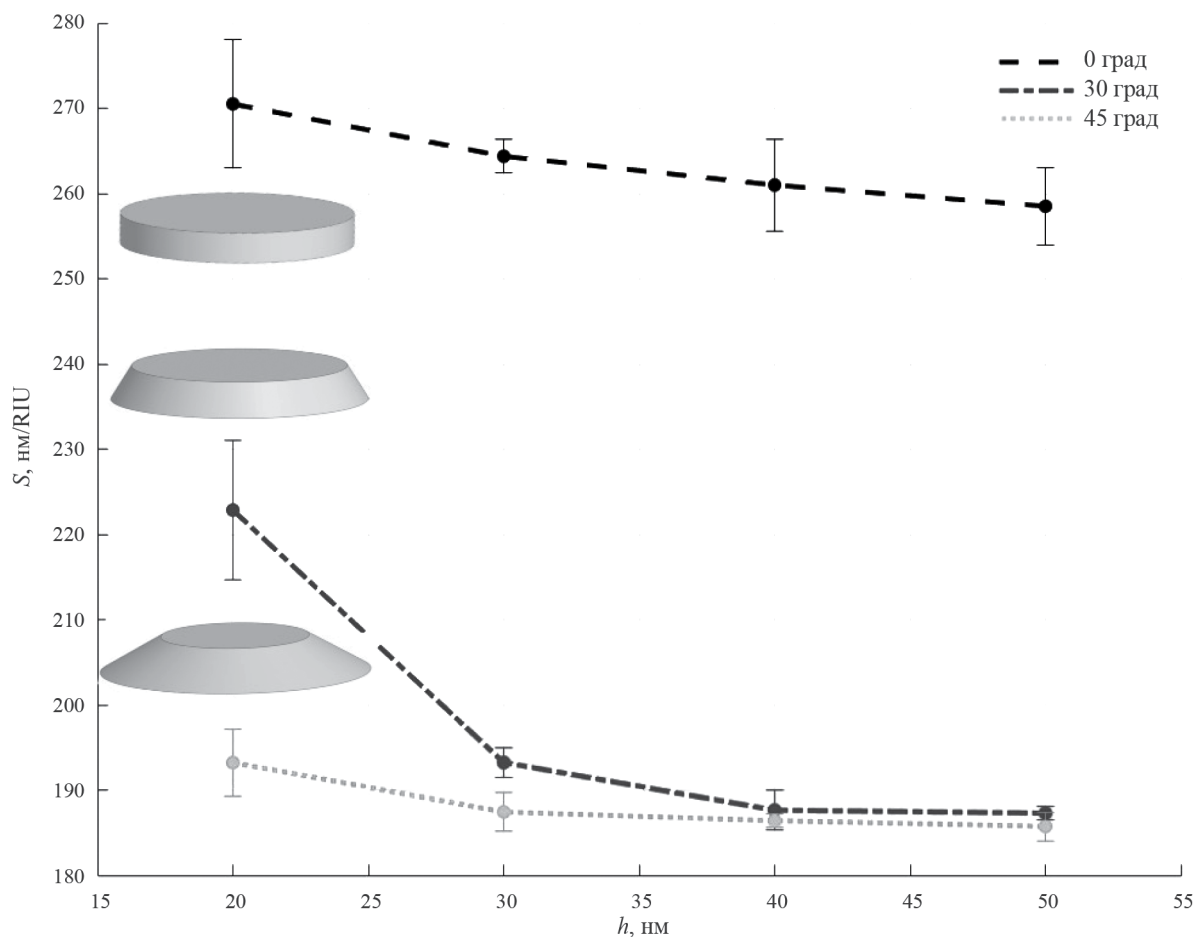


Рис. 5. Зависимость чувствительности наноконуса на стеклянной подложке от высоты частицы h при разных значениях угла наклона боковой грани α .

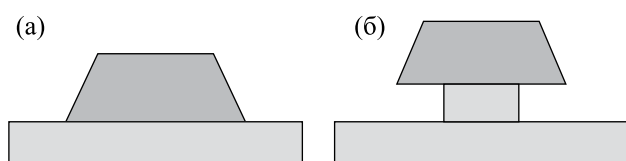


Рис. 6. Схематическое изображение частицы: а – на подложке, б – на диэлектрическом постаменте.

грани и диаметра основания. Результаты расчетов приведены ниже.

В ходе моделирования было установлено, что чувствительность падает при увеличении высоты наночастицы от 0 до 100 нм, а последующее увеличение не приводит к изменению чувствительности. Результаты приведены на рис. 4. При этом наибольшей чувствительностью среди рассмотренных систем обладает усеченный наноконус высотой 17 нм и диаметром основания 230 нм. Чувствительность

при этом достигает около 220 нм на единицу показателя преломления среды (RIU).

Далее была определена зависимость чувствительности от угла наклона боковой грани (рис. 5).

Из приведенных данных видно, что при уменьшении угла наклона боковой грани чувствительность увеличивается. Таким образом, наиболее чувствительной структурой данного типа является нанодиск с вертикальными боковыми стенками. Данный эффект можно объяснить локализацией электрического поля при возбуждении плазмонного резонанса вблизи более острых углов, находящихся в контакте с подложкой. При этом область с высокой напряженностью электрического поля оказывается в объеме подложки, что делает её недоступной для молекул аналита, и снижает чувствительность. Для устранения этого влияния на чувствительность была предложена структура, в которой наночастицу помещали на диэлектрический постамент диаметром 40 нм и высотой 30 нм (рис. 6 б). В ходе данного моделирования удалось

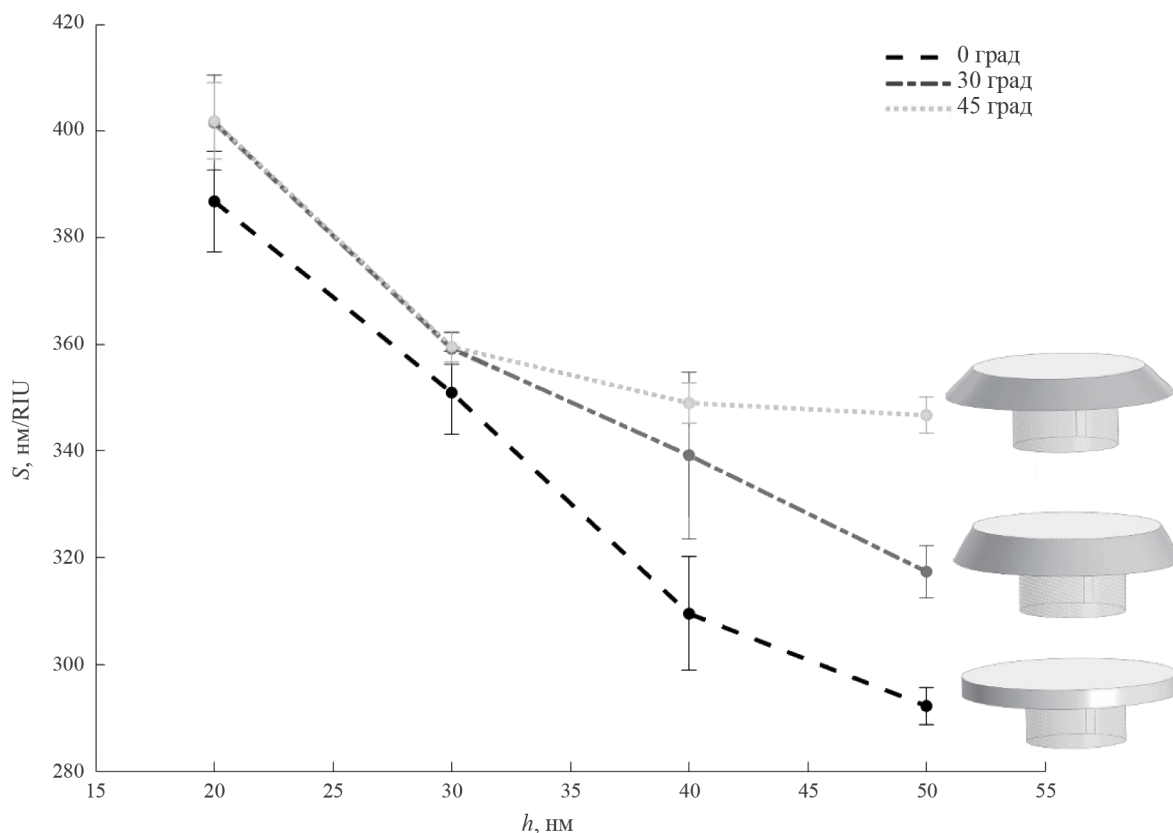


Рис. 7. Зависимость чувствительности усеченного наноконуса в зависимости от его высоты h при различных значениях угла наклона боковой грани α при наличии диэлектрического постамента.

достичь практически двукратного увеличения чувствительности, при этом наибольшей чувствительностью обладает усеченный наноконус с углом наклона боковой грани 45° (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного моделирования свидетельствуют о том, что чувствительность золотых наночастиц с формой усеченного конуса на стеклянных подложках падает при увеличении отношения высоты к диаметру, а также при увеличении угла наклона боковой грани. Показано, что чувствительность наночастиц с можно повысить почти вдвое за счет использования диэлектрического постамента под наночастицами, что связано с высвобождением значительной части усиленного электрического поля из подложки. Следует отметить, что экспериментально аналогичного эффекта можно добиться, используя травление подложки в промежутках между и под частицами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-23-00454.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Metkar S.K., Girigoswami K.* //Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. 2019. Т. 17. С. 271.
2. *Shrivastav A. M., Cvelbar U., Abdulhalim I.* //Communications Biology. 2021. Т. 4. № 1. С. 70.
3. *Сотников Д. В., Жердев А.В., Дзантвиев Б.Б.* //Успехи биологической химии. 2015. Т. 55. С. 391.
4. *Fredriksson H., Alaverdyan Y., Dmitriev A. et al.* //Advanced Materials. 2007. Т. 19. № . 23. С. 4297.
5. *Chen H., Kou X., Yang Z. et al.* //Langmuir. 2008. Т. 24. № . 10. С. 5233.
6. *Gole A., Murphy C.J.* //Chemistry of Materials. 2004. Т. 16. № . 19. С. 3633.
7. *Sau T. K., Murphy C.J.* //J. of the American Chemical Society. 2004. Т. 126. № . 28. С. 8648.
8. *Sau T. K., Murphy C.J.* //Langmuir. 2004. Т. 20. № . 15. С. 6414.
9. *Tsung C. K., Kou X., Shi Q. et al.* //J. of the American Chemical Society. 2006. Т. 128. № . 16. С. 5352.
10. Lumerical Inc. Электронный ресурс.: <http://www.lumerical.com/tcad-products/fdtd/>
11. *Johnson P.B., Christy R.W.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. № 12. С. 4370.

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК: 621,539.184

ХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСПОРТНЫЕ РЕАКЦИИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПОВЕДЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КЕРАМИК В ТОКАМАКЕ Т-11М
С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ПОДТВЕРЖДЕНИЕМ НА
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОМ ФАРФОРЕ¹

© 2024 г. Н. Т. Джигайло^{а, *}, В. Б. Лазарев^а, С. В. Мирнов^а, А. Н. Щербак^а

^аАО «ГНЦ РФ «ТРИНИТИ», Москва, Россия

*e-mail: lvt@triniti.ru

Поступила в редакцию 23.10.2023 г.

После доработки 23.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

Исследованы химические транспортные реакции (ХТР), протекающие во внутрикамерном пространстве токамака Т-11М при использовании элементов электроизоляционной керамозащиты на основе электротехнического фарфора (ЭТФ). Показано, что механизмы протекания ХТР, их преобладающие продукты и зоны накопления последних зависят от компоновки – наличия или отсутствия экранировки из стальной фольги элементов керамозащиты. Установлено, что экранирование защитных внутрикамерных ЭТФ-элементов не подавляет ХТР полностью, но приводит к смене его механизма. Таким образом, керамозащита, выполненная из ЭТФ или корунда (Al_2O_3), даже будучи снабженной стальной экранировкой, не исключает попадание в поток плазмы элементов с высокими значениями Z (Al и Si). В случае использования ЭТФ стальная экранировка способна осложнить ситуацию, обусловив дополнительную эмиссию железа, образующего летучий силицид. Показано решающее значение двух факторов при выборе оптимальной металлоксидной керамики: расположения соответствующего металла в ряду Бекетова и его летучести. Расчеты последней проводили с использованием современного программного обеспечения на основе уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Периклазовая (MgO) и литийоксидная (Li_2O) керамики рекомендованы как оптимальные для внутрикамерных элементов электроизоляционной защиты.

Ключевые слова: химические транспортные реакции (ХТР), токамак Т-11М, электроизоляционная керамика, электротехнический фарфор (ЭТФ), ряд Бекетова, уравнение Клапейрона–Клаузиуса, летучесть

DOI: 10.31857/S0044453724060126, EDN: PXIDVZ

ВВЕДЕНИЕ

Основной задачей для достижения максимальных параметров плазмы и сокращения количества срывов разряда является уменьшение потока примесей со стенок камеры и внутренних элементов конструкции токамака в плазменный разряд. Излучение примесей в разряде может существенным образом снизить время удержания энергии плазмы, повысить порог или полностью уменьшить вероятность зажигания термоядерной реакции. При этом продукты эрозии материалов стенки и адсорбированных на ней примесных атомов из остаточного вакуума поступают в плазму и охлаждают ее за счет тормозных и рекомбинационных радиационных потерь, которые пропорциональны Z^2 в первом

и Z^4 во втором случае (где Z – атомный номер примесного элемента) [1].

В формировании примесей определенную роль играет защитная керамическая сборка, которая закрывает уязвимые внутренние элементы конструкции токамака и непосредственно подвергается воздействию плазмы. Поскольку компонентом, специально вводимым в разреженную атмосферу камеры токамака Т-11М, является литий, то моделирование поведения керамики должно учитывать:

- химизм взаимодействия конкретной керамики с элементарным литием как в отсутствие ($T \approx 250–300^\circ C$, $P \approx 1 \times 10^{-4}$ Па), так и в условиях плазмы ($T \approx 1–2$ эВ, $P \approx 1 \times 10^{-2}$ Па);
- показатели летучести (характеризуемые как давление насыщенных паров) продуктов взаи-

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

модействия керамики с литием при вышеуказанных условиях в отсутствие и при наличии плазмы;

- возможность протекания химических транспортных реакций (ХТР), обусловленных взаимодействием продуктов восстановления керамики с материалами стенок камеры токамака и лимитера или с осевшим на них металлическим литием [2];
- значения Z у потенциальных продуктов восстановления керамики элементарным литием.

В настоящей работе исследовано поведение электротехнического фарфора (ЭТФ) при его использовании в качестве материала элементов защитной керамосборки, а также смоделировано поведение трех видов керамики металлоксидного (Me_xO_y) типа: алюмо- (Al_2O_3), магний- (MgO) и литийоксидной (Li_2O).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поведение ЭТФ при работе токамака Т-11М изучали при двух режимах эксплуатации внутрикамерных элементов: “жестком” (когда поток плазмы непосредственно воздействует на элементы керамозащиты) и “мягком” (с экранированием ЭТФ фольгой из стали марки 12Х18Н10Т, толщиной около 0,3 мм). С этой целью анализировали наслоения, образующиеся на лимитере, самих защитных элементах из ЭТФ а также осаждения во внутрикамерном пространстве.

Наслоения, снятые с лимитера, измельчали с использованием лабораторной посуды из агата. Подготовку проб проводили методом квартования [3]. Далее пробы исследовали рентгеновским энергодисперсионным микроанализом (ЭДМ) на растровом электронном микроскопе (РЭМ) марки “Zeiss EVO MA 10” (производство фирмы “Carl Zeiss Microscopy GmbH”, ФРГ) с приставкой “EDX Bruker Flash 1090” (“Bruker Physik AG”, ФРГ). Фазовый состав определяли рентгенофазовым анализом (РФА) на рентгеновском дифрактометре “ДРОН-8” (производство фирмы АО “ИЦ “Буревестник”, г. Санкт-Петербург).

Для проведения анализов следующими методами: фотометрия пламени (ФП), прямое кислотно-основное титрование (ПКОТ), колориметрическое и седиментационное тестирование, пробы (навески) помещали в мерные стаканы из закаленного стекла, растворяли в кипящем ($100^\circ C$) дистилляте, добавляя его по 100 мл к каждой навеске.

Фотометрию пламени, основанную на анализе интенсивности спектральных линий, осуществляли на стандартном пламенном анализаторе (фотометре) марки “ПФА-378” (производство фирмы ООО “ЮНИКО-СИС”, г. Санкт-Петербург) с диапазоном измерений для лития 0.5–100.0 мг/л.

Прямое кислотно-основное титрование проводили с использованием стандартного раствора 0.1 н. соляной кислоты (HCl , “ос.ч.”) и кислотно-основного индикатора метилового оранжевого, “ч.д.а”.

Результаты, полученные методами ФП и ПКОТ, усредняли по трем параллельным измерениям. Для колориметрических тестов на общий аммиак (ΣC_{NH_3}) в водных растворах использовали стандартную сине-зеленую колориметрическую шкалу, калиброванную под методику [4, 5]. Для седиментационных тестов на ацетилен с образованием ацетиленида серебра (I) применяли 0.1 н. раствор нитрата серебра ($AgNO_3$, “ч.д.а”).

Проведены анализы проб следующих наслоений, снятых с лимитера:

1) полученных в условиях пусков при “жестком” режиме и окислившимся на воздухе (без разделения на внешний и внутренний слой);

2) полученных в условиях пусков при “мягком” режиме (экранировании внутрикамерных элементов) и соответствующих внешнему слою наслоений;

3) полученных в условиях пусков при “мягком” режиме (экранировании внутрикамерных элементов) и соответствующих внутреннему (более глубокому) слою, непосредственно примыкавшему к лимитеру.

Сбор осажденных частиц во внутрикамерном пространстве осуществили после всех пусков (проведенных как при “жестком” режиме, так и с экранированием) по усовершенствованной методике [6]. Собранные частицы разделили на две группы по цвету – беловатые и темно-серые. Пробоподготовку и изучение каждой группы частиц проводили отдельно с применением всех вышеупомянутых методов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты, проведенные без экранирования электроизоляционной керамозащиты (“жесткий” режим работы).

После пусков, проведенных в условиях “жесткого” режима работы, на стальном лимитере, извлеченном из камеры токамака Т-11М, наблюдали поверхностный золотисто-бронзовый слой, под которым располагались наслоения от рыжего и коричневатого до темно-серого цвета – вблизи стальной поверхности извлеченного лимитера.

Кроме того, зафиксировано пожелтение и потемнение изначально белого ЭТФ, сборка из полых цилиндрических элементов которого служит для защиты электропроводящего контура внутри камеры токамака. ЭТФ содержит ~70 мас. % SiO_2 , ~25 мас. % Al_2O_3 и ~5 мас. % прочих оксидов (K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 и др.) [7].

Таблица 1. Соотношение соединений и элементов в составе наслоений, образовавшихся на поверхности лимитера в токамаке T-11M

Соединение	W_i	$W(\text{Li})_i$	$\varphi_i(\text{Li})_i$	$W(\text{Li})_i$	$\varphi_i(\text{Li})_i$
	мас. %				
Li ₂ O	28.6	46.5	13.3	0.0	0.0
LiOH	15.7	29.0	4.6	0.0	0.0
Li ₂ CO ₃	15.1	18.8	2.8	0.0	0.0
LiOH·H ₂ O	14.2	16.5	2.3	0.0	0.0
Al ₂ O ₃	26.3	0.0	0.0	52.9	13.9
Итого	100.0	—	23.0	—	13.9

Примечание. Расшифровка обозначений, использованных в табл. 1, дана далее по тексту.

Отмечены многочисленные твердые (не поддающиеся скальпелю) сферические вкрапления серо-белого цвета, покрывшие внешнюю поверхность как керамики, так и металлического держателя.

Электроизоляционная защитная сборка, обеспечивающая изоляцию проводов, идущих к термопаре типа “хромель-копель” [8], также выполнена из ЭТФ (~70 мас. % SiO₂, ~25 мас. % Al₂O₃). В отличие от рассматриваемой сборки, она скрыта технологическими элементами конструкции токамака, поэтому оперативный внешний осмотр ее состояния после пусков затруднен.

Отметим, что на воздухе происходило изменение окраски (посерение и потемнение) поверхностных золотисто-желтых наслоений, снятых с лимитера. Элементный состав слоев, определенный после их окисления на воздухе, включал в себя следующие химические элементы: Li, Al, C и O, а рентгенофазовый анализ (РФА) показал содержание следующих соединений (в порядке убывания): оксида лития (Li₂O); оксида алюминия (Al₂O₃); гидроксида лития (LiOH); карбоната лития (Li₂CO₃); моногидрата гидроксида лития (LiOH·H₂O) в соотношении, приведенном в табл. 1, которое определяли по интенсивностям главных пиков на рентгенограммах [9]:

Ниже приведены пояснения к расчету данных, представленных в табл. 1.

1. Содержание Li (как и Al) в каждом соединении определяли на основе соответствующих стехиометрических формул, зная атомные массы каждого из элементов.

2. Вклад каждого соединения в общее (средневзвешенное) содержание (мас. %) Li (как и Al) в наслоениях, снятых с лимитера, определяли по формуле:

$$\varphi_i(\text{Э}) = W_i \times W(\text{Э})_i / 100\%, \quad (1)$$

где Э – Li или Al, $\varphi_i(\text{Э})_i$ – вклад каждого (*i*-го) соединения в общее (средневзвешенное) содержание

(мас. %) Li (или Al) в наслоениях, W_i – содержание (мас. %) *i*-го соединения в наслоениях, $W(\text{Э})_i$ – содержание (мас. %) Li (или Al) в каждом (*i*-м) соединении.

3. Общее (средневзвешенное) содержание (мас. %) элементарного Li (как и Al) в наслоениях определяли, как сумму таких вкладов, вносимых всеми соединениями:

$$\varphi(\text{Э}) = \sum_i \varphi_i(\text{Э}), \quad (2)$$

где Э – Li или Al.

Содержание Al₂O₃ в образовавшихся наслоениях – высокое (26.3 мас. %, что соответствует 13.9 мас. % в пересчёте на элементарный Al). Отметим, что присутствие Al (элемента с большим порядковым номером *Z*) в камере токамака нежелательно с точки зрения стабильности и характеристик плазмы. Поэтому было решено провести изучение фазового состава и выяснить механизм появления алюминия в камере токамака.

Зная (табл. 1) средневзвешенные содержания элементов лития (23.0 мас. %) и алюминия (13.9 мас. %) в наслоениях, определим их молярное (стехиометрическое) соотношение:

$$\text{Al:Li} = \left(\frac{\varphi(\text{Al})}{A(\text{Al})} \right) : \left(\frac{\varphi(\text{Li})}{A(\text{Li})} \right) = \left(\frac{13.9}{26.98} \right) : \left(\frac{23.0}{6.94} \right) \approx 1:6, \quad (3)$$

а принимая во внимание погрешность количественного РФА-метода [10], средние стандартные отклонения (S_p) при применении которого составляют: 10% при содержании определяемой фазы от 10 до 20 мас. % (LiOH; Li₂CO₃; LiOH·H₂O) и 8% при содержании определяемой фазы от 20 до 40 мас. % (Li₂O; Al₂O₃), получаем:

$$\text{Al:Li} = 1:(6 \pm 1), \quad (4)$$

что, с высокой вероятностью, соответствует интерметаллиду со стехиометрическим составом AlLi₅.

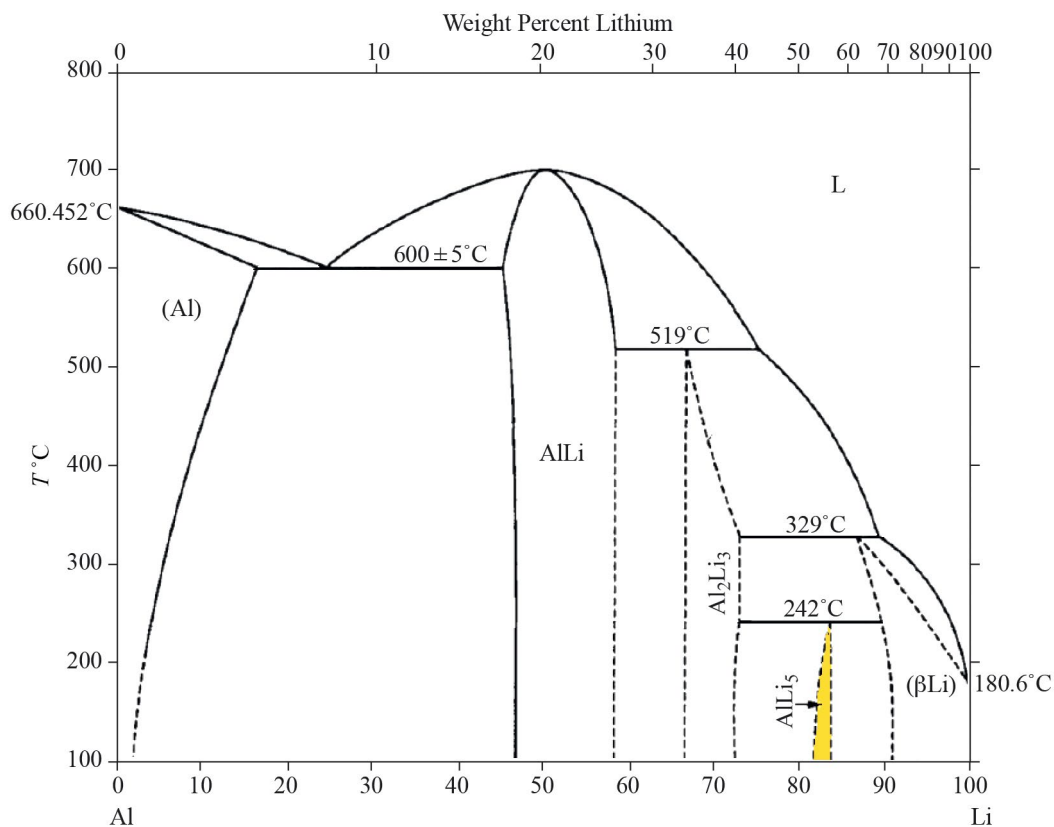


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния в системе Li – Al по данным исследования Массальски и Мюррея: по оси абсцисс – ат. (мол.) % Li, по оси ординат – температура в °С. Область существования фазы AlLi_5 выделена нами.

Последний, согласно данным авторитетного справочного издания Массальски и Мюррея [11] по фазовым диаграммам бинарных сплавов (на которое ссылается и ряд новейших исследований, например, [12]), образуется при мольной (атомной) доле Li от 82 до 84 ат. % в его бинарном сплаве с Al и при температуре, не превышающей 242°C (рис. 1), что примерно соответствует температуре в камере токамака в отсутствие плазмы (табл. 2).

Отметим тот факт, что интерметаллид AlLi_5 обладает золотисто-бронзовым цветом [12–14], в отличие от иных интерметаллидов Li_xAl_y , для которых, как правило, характерны серо-стальная ($\beta\text{-AlLi}$, согласно [12]), темно-серая (AlLi , согласно [15]) или металлически-серая (Al_2Li_3 , по данным [16]) окраски (рис. 2).

Существует ряд научных работ, посвященных исследованию условий образования, стехиометрии и свойств алюминиево-литиевых интерметаллидов [11–18], что, в первую очередь, связано с их присутствием в составе новейших алюминиево-литиевых сплавов, которые постепенно вытесняют “традиционные” алюминиево-магниевые сплавы в качестве основы гражданского и военного

Таблица 2. Физические параметры камеры токамака

Параметр	Без плазмы	С плазмой
T	250–300°C (~550 K)	1–2 эВ
P , Па	$\sim 1 \times 10^{-4}$	$\sim 1 \times 10^{-2}$

Обозначения: T – температура, P – давление.

авиа- и ракетостроения [18–19]. Основными алюминиево-литиевыми интерметаллидами являются соединения состава $\text{Al}_x\text{Li}_y:\text{Al}_3\text{Li}$ [18], AlLi и Al_2Li_3 [11–12, 15–16, 18], Al_4Li_9 [15–18] и AlLi_5 [11–14]. На состав образующихся в системе Li–Al интерметаллидов, в основном, влияют два фактора [11–12, 14–16, 18]: (1) мольное соотношение элементарного Li к элементарному Al и (2) температура системы, что и отображает фазовая диаграмма состояния, представленная на рис. 1.

Сотрудники Самарского университета, изучавшие микрокристаллическую структуру алюминиево-литиевого сплава В-1461 в поляризованном свете, идентифицировали три группы микрочастиц (голубые, оранжевые и желтые), различавшихся по

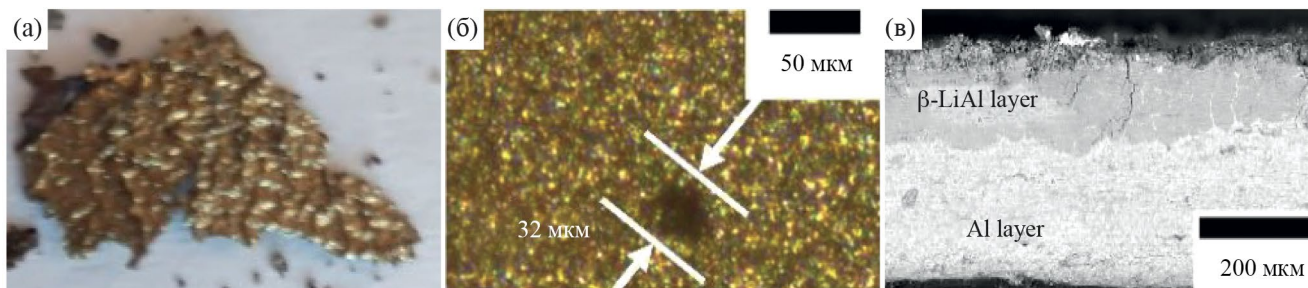


Рис. 2. Сопоставление внешнего вида наслоений верхнего слоя из настоящей работы (а) с микрофотографиями двух интерметаллидов: AlLi₅ (б) и срез слоя β-AlLi над Al (в), полученных в работе [12].



Рис. 3. Ряд активности металлов.

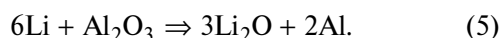
своим физико-механическим свойствам и, очевидно, по соотношениям Al:Li [20].

Постараемся найти объяснение имеющимся фактам. В вакуумной камере токамака Т-11М находятся элементы электроизоляции, выполненные из ЭТФ, содержащего ≈25 мас. % Al₂O₃. ЭТФ подвергается воздействию элементарного лития, инжектированного в полость камеры токамака.

В ряду электрохимических напряжений металлов (ряд Бекетова) литий располагается гораздо левее алюминия [21] (рис. 3).

Отметим, что и вне растворов – в твердой и газовой фазах – закономерность, представленная на рис. 3, в целом, сохраняется. В основе данного ряда – различие в стандартных потенциалах окисления-восстановления металлов, которое носит фундаментальный характер и обусловлено строением их атомов [22].

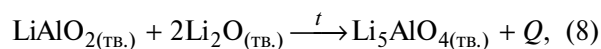
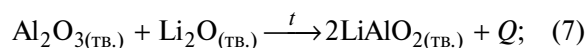
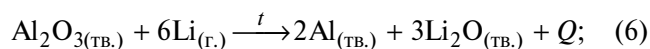
Следовательно, литий способен восстанавливать элементарный алюминий из его окисленных форм (солей и оксида). При этом сам литий окисляется до оксида:



Установлено [17], что металлический литий, нагретый в тиглях из Al₂O₃ в вакууме до 800 К (527°C), полностью вступает в реакцию с материалом тигля.

Реакция является экзотермической, при этом восстановленный Al способен давать с избытком лития интерметаллид состава Li₉Al₄, а образующийся оксид лития с Al₂O₃ – темно-коричневые шпинели состава α/β-Li₅AlO₄ и LiAlO₂, идентифицированные с помощью рентгеновского порошкового дифракционного анализа. Данный факт прекрасно согласуется со справочными данными [23] о рассыпании изделий из корунда (Al₂O₃) в порошок темного цвета всего лишь после 5-минутной экспозиции в парах металлического лития при 2000–2500°C.

Считаем, что образование шпинелей состава Li₅AlO₄ и LiAlO₂ обусловило изменение цвета ЭТФ с белоснежного до наблюдаемого под действием инжектированного в газовую фазу лития (Li_(г.)):

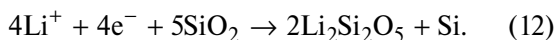
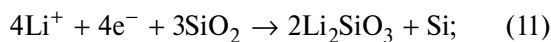
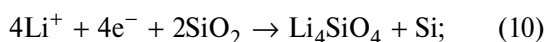
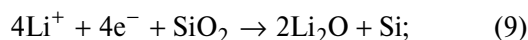


а многочисленные твердые, не поддающиеся скальпелю сферические вкрапления серо-белого цвета, покрывшие внешнюю поверхность керамики и металлического держателя, – это не что иное, как застывшие микрокапли элементарного алюминия

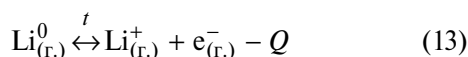
(восстановленного литием до металла), поверхность которых окислилась и покрылась пассивирующей пленкой Al_2O_3 , придающей им такой цвет.

Рассмотрим возможность взаимодействия диоксида кремния с элементарным литием. Во-первых, относительная электроотрицательность кремния (1.9 [24]), являющегося неметаллом, выше, чем у металлов лития (1.0 [24]) и даже алюминия (1.6 [24]), а значит, восстановление SiO_2 элементарным Li представляется еще более термодинамически выгодным, чем восстановление Al_2O_3 . Во-вторых, в ЭТФ содержится больше SiO_2 (~70 мас. %), чем Al_2O_3 (~25 мас. %). [7]

Согласно недавним исследованиям (Национальный университет Кордовы, Аргентина [25]), восстановление SiO_2 элементарным Li приводит к образованию следующих продуктов:



Авторы [25] установили возможность восстановления SiO_2 ионизованным литием в присутствии эквимольного количества электронов, наравне с неионизованным Li^0 . Отметим, что элементы защитной керамической сборки не попадают непосредственно в зону воздействия плазменного шнура, поэтому могут подвергаться воздействию неионизованного лития ($\text{Li}_{(г.)}^0$), обладающего высоким восстановительным потенциалом. Согласно данным [26], потенциал ионизации лития – самый высокий среди всех элементов главной подгруппы I группы и равняется 5.39 эВ, что превышает соответствующий параметр плазмы, приведенный в табл. 2, и свидетельствует о том, что процесс ионизации лития:



имеет динамический равновесный характер и абсолютно не может быть смещен вправо даже в самой плазме. Более того, по мере выбытия неионизованного лития, расходующегося на восстановление ЭТФ до алюминия и кремния, равновесие процесса ионизации должно сдвигаться влево, в соответствии с принципом Ле-Шателье. В экспериментальной работе [27] даже в области плазменного шнура выявлено значительное присутствие неионизованного Li^0 , который детектировали при помощи высокоскоростных цветных оптических камер Ваumer HXG20C по красному свечению,

соответствующему линейчатому излучению нейтрального лития (LiI , 670.7 нм). Аналогичные рассуждения тем более справедливы для восстановленных литием элементарных Al и Si, обладающих большими значениями электроотрицательностей.

Рассмотрим возможность взаимодействия восстановленных Al^0 и Si^0 , образовавшихся в условиях “жесткого” режима работы, т.е. при избытке газобразного лития, вступившего в контакт с поверхностью ЭТФ в количестве, достаточном как для восстановления SiO_2 (9)–(12), так и Al_2O_3 (6).

Мольное соотношение химических элементов Al и Si в ЭТФ составляет:

$$[\text{Al}]:[\text{Si}] = \frac{2\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot \frac{\omega(\text{SiO}_2)}{M(\text{SiO}_2)}, \quad (14)$$

где $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 25$ мас. %, $\omega(\text{SiO}_2) \approx 75$ мас. % – содержание соответствующих оксидов [7], $M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101.96$ г/моль и $M(\text{SiO}_2) = 60.09$ г/моль – их молярные массы, а множитель 2 учитывает наличие двух атомов Al в его оксиде.

Подставив данные в (14), получим мольное соотношение двух основных химических элементов в ЭТФ:

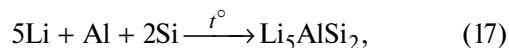
$$[\text{Al}]:[\text{Si}] \approx 1:2.5. \quad (15)$$

Несмотря на мнение [28] о том, что алюминий и кремний неспособны образовывать силициды, а только эвтектику, доказано [29–32] существование по меньшей мере двух таких силицидов – метастабильного Al_2Si [29] и термически стойкого (способного выдерживать температуры свыше 2050°C [30]) AlSi_2 . Последний является коммерчески-доступным продуктом [31–32] и используется для нанесения термостойких покрытий. Цвет AlSi_2 – черный [31], что, наряду с окрасом шпинелей состава $\alpha/\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ и LiAlO_2 , может объяснять изменение цвета защитных элементов из ЭТФ.

Расход восстановленных литием Al и Si можно объяснить, как образованием дисилицида алюминия:



так и фаз Цинтля состава Li_5AlSi_2 [33] при реакциях, обусловленных избытком лития:



Как видно из уравнений реакций (16) – (18), восстановленные литием Al и Si расходуются в мольном соотношении 1:2, что, с учетом

соотношения (15), должно, на первый взгляд, приводить к полному связыванию Al при сохранении некоторого количества свободного Si.

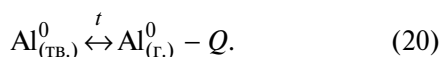
Примем, однако, во внимание уравнения реакций (9) – (12), из которых только (9) соответствует полной конверсии SiO₂ в Si, а остальные соответствуют переходу 1/2 (10), 1/3 (11) и 1/5 (12), причем процессы (11) и (12) являются преобладающими [25]. Отметим, что процессы (7) и (8), в свою очередь, снижают конверсию Al₂O₃ в Al, но они являются вторичными относительно реакции (6) и не снижают значимо выход восстановленного Al⁰.

Приняв степень конверсии SiO₂ в Si равной от 1/5 (12) до 1/3 (11), скорректируем соотношение (15) для восстановленных литием форм алюминия и кремния:

$$[Al^0]:[Si^0] = 1:[2.5 \times (\frac{1}{5} - \frac{1}{3})] = 1:(0.5 - 0.8), \quad (19)$$

откуда следует, что восстановленный Si⁰ израсходуется полностью, но останется избыток Al⁰.

Можно предположить протекание процесса массопереноса образовавшегося элементарного алюминия от керамических узлов к поверхности стального лимитера вследствие его перехода в газовую фазу:



Рассмотрим такую возможность. Согласно базе данных Национального института стандартов и технологий [34], температура кипения элементарного алюминия – (2793 ± 4) К. На первый взгляд, это слишком высокая температура для заметного протекания процесса его испарения в условиях температур, характерных для камеры токамака (250–300°С, или 523–573 К), по крайней мере, при отсутствии плазмы:

Следует, однако, принять во внимание, что в присутствии плазмы с энергиями частиц 1–2 эВ расчетная температура составляет:

$$T = E/k, \quad (21)$$

где $E = 1 \text{ эВ} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Дж}$ – энергия, $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – постоянная Больцмана, откуда:

$$T = (1 - 2) \times 1.602 \times 10^{-19} / 1.381 \times 10^{-23} = 11600 - 23200 \text{ К} [35], \quad (22)$$

что значительно выше, чем температура, достаточная для вскипания образовавшегося элементарного алюминия.

Для оценки давления насыщенного пара алюминия при его присутствии в системе в элементарном

виде при указанной температуре в отсутствие плазмы можно применить ряд эмпирических зависимостей – таких, как уравнение Антуана, например [36, 37]:

$$\lg P = 14.465 - 17342 / T - 0.7927 \lg T, \quad (23)$$

где P , бар; T , К.

Данное уравнение справедливо при температурах ниже температуры плавления алюминия (660°С, или 933.5 К).

Отсюда получаем, что давление насыщенных паров алюминия при $T \approx 550 \text{ К}$ составляет:

$$P(550 \text{ К}) \approx 1 \times 10^{-19} \text{ бар} \approx 1 \times 10^{-14} \text{ Па}, \quad (24)$$

или $\sim 1 \times 10^{-8}\%$ от общего давления ($\sim 1 \times 10^{-4} \text{ Па}$) в системе.

Если воспользоваться классическим уравнением Антуана и его параметрами, приведенными в [34] для алюминия (P , бар; T , К):

$$\lg P = A - [B / (T + C)], \quad (25)$$

где A , B и C соответственно равны 5.73623, 13204.109 и -24.306 [34], то получим то же самое значение: $P(550 \text{ К}) = \sim 1 \times 10^{-19} \text{ бар}$, или $\sim 1 \times 10^{-8}\%$ от общего давления ($\sim 1 \times 10^{-4} \text{ Па}$) в системе.

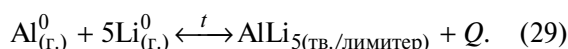
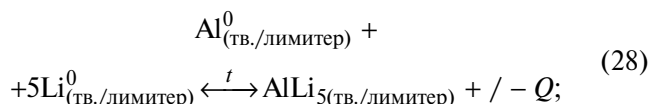
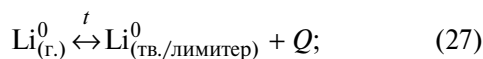
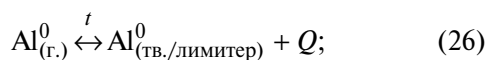
Наконец, зная энтальпию кипения алюминия (284.1 кДж/моль [34]), его температуру кипения (2520°С [34]) при нормальном давлении (101 325 Па), по уравнению Клапейрона–Клаузиуса [38] можно оценить температуру кипения Al при заданном давлении (0.0001 Па), в том числе через специальные расчетные программы [39], см. рис. 4.

Расчетная оценка температуры кипения Al по уравнению Клапейрона–Клаузиуса при $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ Па}$ составила 763°С, т.е. на ~ 500 градусов выше, чем реальная температура в полости токамака при отсутствии плазмы.

Таким образом, массоперенос восстановленного элементарного алюминия происходит, в основном, при наличии плазмы, так как при ее отсутствии вакуума в $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ Па}$ все-таки недостаточно ни для вскипания восстановленного литием алюминия, ни для создания заметного парциального давления его паров.

Имеет место протекание химической транспортной реакции (ХТР) [2], когда образовавшиеся при наличии плазмы пары элементарного Al конденсируются на стальных поверхностях лимитера, взаимодействуя с накапливающимся там же элементарным Li, образуя интерметаллиды состава Al_xLi_y, среди которых, очевидно, превалирует AlLi₅, в пользу чего свидетельствует как атомарное (молярное) соотношение Al и Li в соскобах наслоений с извлеченного лимитера, так и характерный

золотисто-бронзовый цвет их верхних слоев (рис. 2). Можно предположить следующие процессы массопереноса:



Теоретически возможно образование интерметаллидов Al_xLi_y на поверхностях керамических узлов (тем более, работа [17] прямо указывает на такую возможность) с их последующим массопереносом на лимитер через газовую фазу в виде молекул ($\text{Al}_x\text{Li}_y_{(\text{г.})}$). Трудно, однако, представить, что такое возможно без диссоциации молекул интерметаллидов.

Вышеприведенные процессы соответствуют определению ХТР как гетерогенных обратимых реакций с участием газовой фазы, с помощью которых осуществляется перенос вещества (восстановленного металлического (элементарного) алюминия) из одной части системы (с поверхности керамических узлов) в другую (на поверхность лимитера), если между этими частями имеет место разность температур или давлений [2] (что справедливо для нашего случая).

ХТР нашли широкое применение в технологии получения сверхчистых веществ, особенно – металлов [2], но в нашем конкретном случае они наносят вред нормальному функционированию токамака. Помимо ухудшения характеристик плазмы из-за попадания в нее паров алюминия, на керамических поверхностях происходят процессы необратимого связывания инжестрированного лития за счет образования шпинелей с оксидом алюминия, что влечет выбывание Li из циркуляции и нарушение его внутрикамерного баланса. Возможно, это объясняется химическим связыванием инжестрированного в систему элементарного Li в шпинели состава Li_5AlO_4 и LiAlO_2 [17] и в фазы Цинтля состава Li_5AlSi_2 [33] на алюмокерамических узлах.

Тот факт, что на лимитере, под внешним золотисто-бронзовым слоем, ближе к поверхности стали, находятся налеты темного и темно-коричневого цвета, сходные с окрашиванием алюмооксидной керамики, можно также объяснить присутствием вышеуказанных литий-алюминиевых шпинелей, тем более, что в первой из них (Li_5AlO_4) атомарное соотношение $[\text{Li}]:[\text{Al}] = 5:1$, как и в интерметаллиде

BOILING POINT CALCULATOR

Below enter the pressure of known boiling point

Above enter a pressure to calculate the boiling point

CLEAR

CHOOSE

Below enter the boiling point under this pressure

 [°C]
 [°C]

or

Above enter a pressure to calculate the boiling point

CLEAR

CHOOSE

above enter a boiling point to calculate the pressure

CALIBRATION

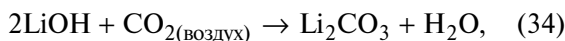
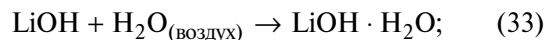
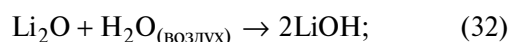
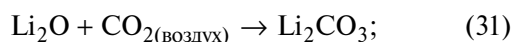
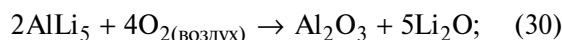
heat of evaporation equals about [kJ/mol]

- Any pressure unit can be used. The result will be displayed in the same units.
- The results are only **roughly evaluated** and can sometimes differ a bit from their real values.

Рис. 4. Оценка значения $T_{\text{кип.}}(\text{Al})$ при $P \sim 1 \times 10^{-4}$ Па с помощью специальной расчетной программы, использующей уравнение Клапейрона–Клаузиуса, энтальпию кипения вещества и калибровку по известному соответствию $P - T_{\text{кип.}}$ [39].

AlLi_5 , что не противоречит полученному соотношению (5).

Изменение окраски внешнего золотисто-бронзового слоя (посерение и потемнение) обусловлено процессами окисления интерметаллида AlLi_5 компонентами влажного воздуха, в соответствии со следующей схемой:



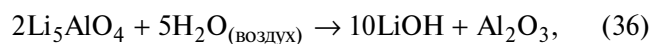
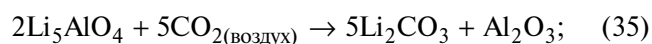
что прекрасно согласуется с тем, что основной недостаток новейших алюминиево-литиевых сплавов, содержащих интерметаллиды состава Al_xLi_y , по сравнению с “классическими” алюминиево-магниевыми, заключается в их большей склонности к коррозии [12–13, 16, 18], причем термодинамическая стабильность интерметаллида падает с увеличением в нем доли лития [18]. Так, для быстрого окисления Al_2Li_3 требуется непосредственный

Таблица 3. Количественные оценки содержаний индивидуальных веществ в наслоениях с лимитера, полученные на основе данных РФА

Химическая формула соединения и его молярная масса (<i>M</i>)	Содержание соединения по сторонам		Доля (%) атомов Li в химическом соединении
	мас. %	мол. %	
Li ₂ O (29.88 г/моль)			
Внешняя сторона	79.5	76.8	83.2
Внутренняя сторона	74.6	76.9	79.4
Обе стороны – усредненно	77.1	76.8	81.3
Li ₂ C ₂ (37.90 г/моль)			
Внешняя сторона	9.1	6.9	7.5
Внутренняя сторона	19.8	16.1	16.6
Обе стороны – усредненно	14.5	11.4	12.1
LiOH (23.95 г/моль)			
Внешняя сторона	7.0	8.4	9.1
Внутренняя сторона	3.2	4.1	4.2
Обе стороны – усредненно	5.1	6.3	6.7
Li ₂ CO ₃ (73.89 г/моль)			
Внешняя сторона	2.4	0.9	1.0
Внутренняя сторона	1.8	0.8	0.8
Обе стороны – усредненно	2.1	0.8	0.9
LiH + LiD (~8.45 г/моль)			
Внешняя сторона	2.0	6.8	7.4
Внутренняя сторона	0.6	2.2	2.3
Обе стороны – усредненно	1.3	4.6	4.8

контакт с водой [16], а введенный в состав силуминового сплава интерметаллид AlLi₅ окисляется на воздухе за 1 ч, маркером чего является изменение окраски сплава со светло-серой с бледно-желтым оттенком на темно-серую [13].

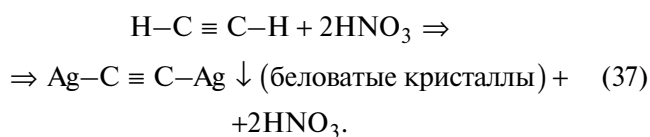
В отличие от интерметаллидов Al_xLi_y, разложение литий-алюминиевых шпинелей не требует кислорода, но приводит к тем же продуктам (табл. 1), впоследствии регистрируемым методом рентгенофазового анализа:



при этом LiOH, образующийся по реакции (36), вступает далее в реакции (33), (34).

Эксперименты, проведенные с экранированием электроизоляционной керамосборки после пусков, проведенных в условиях экранирования керамосборки, наслоения, образовавшиеся на лимитере снимали скальпелем. Навески растворялись с выделением удушающего газа, который обладал нехарактерным для аммиака запахом. Колориметрические

тесты на NH₃/NH₄⁺ – отрицательные, седиментационные тесты с раствором нитрата серебра на ацетилен (C₂H₂) – положительные (помутнение раствора, выпадение осадка ацетиленида серебра):



Сделано предположение, что удушающий газ – ацетальдегид (CH₃CHO) [40], в который частично перешел ацетилен по реакции Кучерова [41] под воздействием кипящего дистиллята и в присутствии примесей переходных металлов [42], в частности – следов соединений вольфрама [43].

Рентгенофазовый анализ подтвердил отсутствие выделяющих аммиак нитрида лития (Li₃N) и его гидрированных производных (имида и амида – Li₂NH и LiNH₂) и, напротив, показал присутствие ацетиленида лития (Li₂C₂) в исследованных наслоениях (табл. 3). При этом, судя по промежуточным значениям межплоскостных расстояний, гидрид лития представляет собой, смесь прототида и дейтерида лития (LiH и LiD); для расчетов по (38) использовали их усредненную молярную массу.

Таблица 4. Количественные оценки содержания лития (W_{Li} , мас. %) в наслоениях с лимитера, полученные на основе данных РФА, ФП и ПКОТ

Объект	Внешняя сторона наслоений			Внутренняя сторона наслоений			Обе стороны – усредненно		
	РФА (1),(2)	ФП	ПКОТ	РФА (1),(2)	ФП	ПКОТ	РФА (1),(2)	ФП	ПКОТ
W_{Li} , мас. %	44.4	43.4	47.0	43.7	43.1	51.1	44.1	43.3	49.1

Таблица 5. Оценка доли (%) атомов Li в форме Li_2C_2 от ΣLi по (41), исходя из сопоставлений содержания (%) Li, определенного методами ПКОТ, РФА и ФП

Объект	Внешняя сторона наслоений	Внутренняя сторона наслоений	Обе стороны – усредненно
%Li(ПКОТ) vs. %Li(РФА)	5.9	16.9	11.4
%Li(ПКОТ) vs. %Li(ФП)	8.3	18.6	13.4

Таблица 6. Содержания (мас. %) иных химических элементов, помимо Li, определённые методами ФП (Са) и ЭДМ

Объект	Внешняя сторона наслоений	Внутренняя сторона наслоений	Обе стороны – усредненно
W_{Ca} (ФП)	0.5	0	0.3
W_{Ca} (ЭДМ)	0.62 ± 0.05	0.28 ± 0.04	0.45 ± 0.05
W_{Ba} (ЭДМ)	0.28 ± 0.02	0.07 ± 0.01	0.18 ± 0.02
W_S (ЭДМ)	0.30 ± 0.04	0.09 ± 0.03	0.20 ± 0.04
W_{Si} (ЭДМ)	0.44 ± 0.03	0.19 ± 0.02	0.32 ± 0.03
W_{Fe} (ЭДМ)	0.84 ± 0.05	0.20 ± 0.03	0.52 ± 0.04
W_{Cr} (ЭДМ)	0.09 ± 0.03	0	0.05 ± 0.02
W_W (ЭДМ)	0.22 ± 0.04	0	0.11 ± 0.03

Мольную долю (мол. %) i -го химического соединения – X_i – в каждом слое рассчитывали по формуле:

$$\chi_i = \frac{\frac{W_i}{M_i}}{\sum_i \left(\frac{W_i}{M_i} \right)} \times 100\%, \quad (38)$$

Где W_i – содержание (мас. %) i -го соединения в слое, M_i – молярная масса (г/моль) i -го соединения, а долю (%) атомов Li в форме i -го компонента в указанном слое – по формуле:

$$\frac{\chi_i \times N(Li)_i}{\sum_i [\chi_i \times N(Li)_i]} \times 100\%, \quad (39)$$

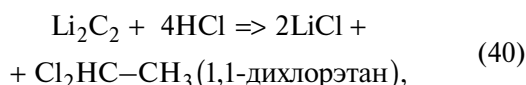
где $N(Li)_i$ – число атомов лития в i -м соединении.

На основании данных табл. 3, по формулам (1), (2), определили содержание (мас. %) Li как на каждой стороне, так и усредненно (табл. 4). Основанные на РФА расчеты сопоставили (табл. 5) с данными, полученными методами ФП (фотометрии пламени) и ПКОТ (прямого кислотно-основного титрования).

В табл. 6 сведены данные о других элементах, содержание которых в наслоениях определяли методами ФП (Са) и энергодисперсионного микроанализа – ЭДМ (Ca, Fe, S, Ba, W, Si, Cr).

В табл. 3 показано различие в содержании ацетиленида лития, которое оказалось в 2.2 раза выше во внутреннем (непосредственно примыкающем к КПС) слое, чем во внешнем, тогда как содержание кислородсодержащих форм лития (Li_2O , $LiOH$, Li_2CO_3) и его гидридов (LiH + LiD), напротив, заметно выше во внешнем слое. Такие различия выглядят вполне очевидно.

Данные о содержании (мас. %) Li_2C_2 в слоях, полученные методом РФА и представленные в табл. 3, подтверждаются разностями содержаний Li как химического элемента, определенного различными методами (табл. 5): с одной стороны – ПКОТ, с другой стороны – ФП и расчет на основе данных РФА по уравнениям (1), (2). В отсутствие Li_3N (и его гидрированных производных), такие различия можно объяснить лишь протеканием следующей суммарной реакции в ходе ПКОТ:

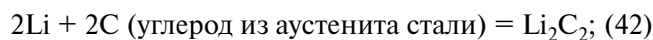


из которой следует, что на 1 моль атомов лития в форме ацетиленида уходит 2 моль-эквивалента HCl. Поэтому, например, регистрируемое содержание (мас. %) лития в ацетилениде, определенное по методу ПКОТ (73.2 мас. %), вдвое превысит реальное (36.6 мас. %), тогда как результаты спектральных методов будут близки к последнему. Отсюда следует, что относительную долю (%) атомов Li, присутствующих в форме Li_2C_2 , от общего количества атомов лития в образце ($\sum \text{Li}$) можно оценить по формуле:

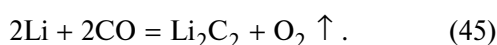
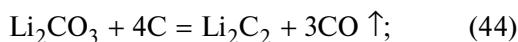
$$\frac{\% \text{Li(ПКОТ)} - \% \text{Li(спектр.)}}{\% \text{Li(спектр.)}} \cdot 100\%, \quad (41)$$

где $\% \text{Li(ПКОТ)}$ – содержание (мас. %) лития в образце, определенное методом ПКОТ, а $\% \text{Li(спектр.)}$ – содержание (мас. %) лития в образце, полученное спектральным методом (ФП или по формулам (1),(2) на основе данных РФА). Относительные доли атомов лития, присутствующего в образцах в форме ацетиленида, представлены в табл. 5 на основе расчета по (41).

Образование ацетиленида лития обусловлено взаимодействием элементарного лития как с углеродом аустенитной стали 12X18H10T [44, 45], из которой изготовлена сетка для закрепления вольфрамового “войлока”, так и с цементитом (Fe_3C), входящим в ее состав [23]:

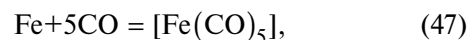


а также двумя другими реакциями [46]:



Процесс (45) объясняет, почему содержание таких элементов, как хром, железо и вольфрам, оказалось выше во внешней, а не во внутренней стороне наслоений см. табл. 6.

Это связано с протеканием ХТР, на первой стадии которых происходит образование высоколетучих карбониллов:



далее распадающихся под воздействием плазмы во внешней (более высокотемпературной) области формирующихся наслоений на атомарный металл и монооксид углерода [47]. Последний, предположительно, вступает в реакцию (45) с элементарным литием, способствуя дальнейшему разложению карбониллов за счет сдвига равновесия по принципу Ле-Шателье.

Отметим, что Cr и W (входящие в состав конструкционных материалов лимитера – стали 12X18H10T [44–45] и “вольфрамового войлока”, но не в состав шихты ЭТФ [7]) найдены только во внешней части наслоений, а Fe, Si, S (присутствующие как в составе стальной части лимитера, так и в составе шихты ЭТФ) и Ba, Ca (входящие только в состав шихты ЭТФ) обнаружены по всей толщине наслоений, с преобладанием в их внешней части (табл. 6).

Это обстоятельство можно объяснить протеканием ХТР, сопровождающейся массопереносом восстановленных парами лития элементов, входящих в состав ЭТФ (Si, Fe, S, Ba и Ca). Как видно из рис. 3, Fe, Ca и Ba расположены правее Li в ряду Бекетова, что делает возможным их восстановление из оксидных форм элементарным литием по типу реакции (5). Восстановление сульфатов, содержащихся в некотором количестве в составе ЭТФ, до летучей серы или сульфидов парами лития также вполне предсказуемо вследствие самой высокой относительной электроотрицательности (Э.О.) серы (2.58 [24]) среди всех детектированных в системе элементов.

Что касается восстановления кремния из его диоксида по реакциям (9–12), то данный процесс – основная причина деградации защитной ЭТФ-керамики в условиях ограничения доступа к ее поверхности паров элементарного лития. Поскольку разность относительных Э.О. у кремния и лития (1.9–1.0 = 0.9) в 1.5 раза выше, чем у алюминия и лития (1.6–1.0 = 0.6) [24], то в условиях дефицита элементарного лития последний расходуется преимущественно на реакции (9)–(12), а не на реакцию (6).

То, что элементарный кремний, образующийся на поверхности электроизоляционной керамоборки в условиях ее экранирования стальной фольгой, активно вовлечен в протекание внутрикамерных ХТР, подтверждается анализом осадочных частиц во внутрикамерном пространстве (табл. 7, 8).

Таблица 7. Сравнительный химический анализ двух групп частиц, собранных во внутрикамерном пространстве токамака, по содержанию в них лития (W_{Li})

Параметр	Группа беловатых частиц	Группа темно-серых частиц
W_{Li} (во всех химических формах), мас. %:		
По данным ФП	22	12
По данным РФА с расчетом по (1), (2)	26	18

Таблица 8. Сравнительный химический анализ двух групп частиц, собранных во внутрикамерном пространстве токамака, по компонентам фазового состава и содержанию (W) в них ряда элементов (Fe, Si и Al)

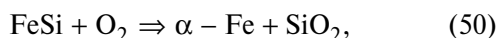
Параметр	Группа беловатых частиц	Группа темно-серых частиц
Компоненты фазового состава (по РФА), в том числе:		
Li_3N (и его гидрированные производные)	$LiOH, Li_2CO_3$	$LiOH, Li_2CO_3, Li_2O, SiO_2, Fe$ (простое вещество)
Li_2C_2	отсутствуют	отсутствуют
W_{Fe} (во всех химических формах; по ЭДМ), мас. %	отсутствует	отсутствует
W_{Si} (во всех химических формах; по ЭДМ), мас. %	~0	11.8
W_{Al} (во всех химических формах; по ЭДМ), мас. %	~0	6.7
	следы	~0

Анализ данных табл. 7, 8 позволяет предположить, что образование и накопление во внутрикамерном пространстве частиц первой группы (беловатых) происходило при пусках в условиях “жесткого” режима пусков (без экранирования), а частиц второй группы (темно-серых) – при пусках, осуществляемых в условиях экранирования защитной керамосборки стальной фольгой.

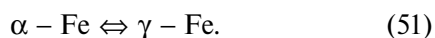
Мольное соотношение элементов железа и кремния в усредненной пробе темно-серых частиц, рассчитанное на основе данных табл. 7, 8 по формуле, аналогичной (3), составило:

$$Fe:Si \approx 1:1 \quad (49)$$

что соответствует самому термостойкому [48] из всех бинарных соединений железа и кремния – моносилициду железа ($FeSi$). Последний, однако, способен окисляться под воздействием кислорода воздуха [49]:



а образующееся при этом α -железо способно переходить в γ -форму, с которой находится в равновесии [49]:

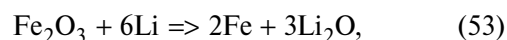


Вышеприведенные данные позволяют сделать вывод, что при экранировании защитной ЭТФ-керамосборки стальной фольгой на ее поверхности

в условиях недостатка лития происходит образование восстановленного кремния, который связывается с элементарным железом преимущественно в моносилицид:



Источником элементарного железа при этом может выступать как ЭТФ, шихта которого содержит оксид железа(III) [7], способный к литийтермическому восстановлению:



так и собственно сталь экранирующей фольги, так как расстояние от нее до элементов керамозащиты – совсем невелико (~5–10 см) и легко преодолимо для атомов железа при их эмиссии из стали.

Критичным является то обстоятельство, что летучесть моносилицида железа, рассчитанная с использованием справочных данных [50–51] и программного обеспечения [39], оказалась гораздо выше летучести элементарных железа [52–53] и кремния [53–54] по отдельности (табл. 9).

Таким образом, экранирование ЭТФ-керамозащиты стальной фольгой приводит к тому, что, вместо эмиссии во внутрикамерное пространство алюминия ($Z = 13$), происходит одновременная эмиссия кремния ($Z = 14$) и железа ($Z = 26$), причем при температуре на ~200 градусов ниже, чем требуется при аналогичном давлении для эмиссии алюминия (рис. 4 и табл. 9).

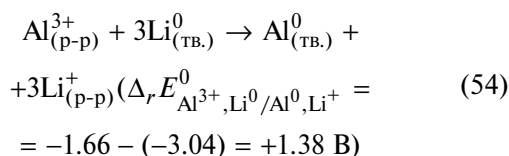
Таблица 9. Оценка значений $T_{\text{кип}}$ Fe, Si и FeSi при $P \sim 1 \times 10^{-4}$ Па с помощью специальной расчетной программы, использующей уравнение Клапейрона–Клаузиуса, энтальпию кипения вещества и калибровку по известному соответствию $P - T_{\text{кип}}$. [39]

Параметр	Fe	Si	FeSi
$T_{\text{кип}}$. (1 атм. / 101 325 Па), °C	2861 [52]	3265 [54]	2355 [50]
$\Delta H_{\text{кип}}$, кДж/моль	415.5 [53]	450.0 [53]	220.1 (с дисс.) [51]
$T_{\text{кип}}$. (1×10^{-4} Па) (по [39]), °C	1089	1229	586

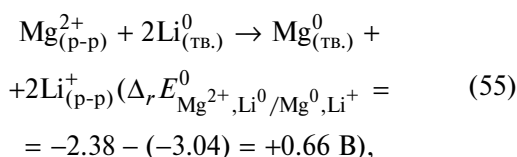
Потенциально-интересными представляются следующие две альтернативы использованию как ЭТФ, так и корунда (Al_2O_3) в качестве материала защитной керамосборки:

1. Периклазовая керамика (~99% MgO). Огнеупорные материалы из оксида магния [55] являются отличной заменой корундовой (алюмооксидной) керамики, так как работают при более высокой температуре, имеют высокую стойкость к кислотам, газам, щелочным и водным средам, а также обладают хорошими электроизолирующими свойствами на предельных температурах.

В нашем случае важным является следующее обстоятельство. Хотя в ряду активности металлов (рис. 3) магний следует непосредственно за алюминием, при переходе от пары $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$ к паре $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$ стандартный электродный потенциал (СЭП) падает очень резко с -1.66 до -2.38 В (на 0.72 В). При этом для пары Li^+/Li^0 СЭП составляет -3.04 В, что всего лишь на 0.66 В меньше, чем у $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$, хотя Li и Mg разделяют четыре металла (рис. 3) [22, 56–57]. Таким образом, для процесса:



разность СЭП ($\Delta_r E^0$) в $1.38/0.66 = 2.1$ раза выше, по сравнению с процессом:



что дает основания полагать, что реакция:



протекает гораздо медленнее и менее глубоко, чем (5).

Более точная оценка требует термодинамических расчетов и сопоставления энергий Гиббса обеих реакций (5) и (56) по формуле:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S, \quad (57)$$

где $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ – соответственно, энергия Гиббса (Дж/моль), энтальпия (Дж/моль) и энтропия реакции (Дж/(моль К)), а T – абсолютная температура (К). Для максимально корректной оценки следует учесть специфическую гетерофазность процесса (газообразное состояние лития), а также поправочный коэффициент ΔC_p на реальную температуру для энтальпии, в соответствии с законом Кирхгофа. [58]

Согласно справочным данным [23], периклазовая керамика практически не подвержена коррозии в парах лития (в условиях 15-минутной экспозиции при $2000 \div 2500^\circ\text{C}$), что подтверждается современным исследованием [59] о малой вероятности образования солеобразных литий-магниевого шпинелей. Возможно лишь образование смешанных оксидов состава $\text{Li}_x\text{Mg}_{(1-0.5x)}\text{O}$. При этом при 500°C MgO не взаимодействует с Li_2O , а для взаимодействия при 950°C смеси оксидов требуется от 24 до 36 ч [59].

Таким образом, возникновение проблемы необратимого химического связывания и выбытия из системы инжектированного в нее Li вследствие процесса шпинелеобразования на поверхности периклазовой керамики с участием Li_2O , потенциально образующегося по реакции (56), маловероятно.

В случае значимого протекания реакции (56) заметным недостатком MgO-керамики может оказаться то, что $T_{\text{кип.}}(\text{Mg})$ – значительно более низкая, чем $T_{\text{кип.}}(\text{Al})$ (табл. 10). Однако даже в этом случае то обстоятельство, что $Z(\text{Mg}) < Z(\text{Al})$, может компенсировать этот недостаток, вследствие меньшего влияния магния на характеристики плазмы.

2. Литийоксидная керамика (~99% Li_2O), применение которой упомянуто в работах [65–66], выглядит изящным решением, позволяющим принципиально устранить риск взаимодействия инжектированного элементарного лития с материалом керамики, несмотря на крайнее левое положение Li в ряду активности металлов (рис. 3). Использование всех остальных керамических материалов (даже имеющих вид $\text{Li}_x\text{Э}_y\text{O}_z$, где Э = Zr, Si, Ta, Ti, Al или Pb, перечисленных в [65–66]) связано

Таблица 10. Сопоставление термических параметров устойчивости ($T_{пл.}$) 4 видов керамики – ЭТФ, Al_2O_3 , MgO и Li_2O и потенциальных продуктов их восстановления литием ($T_{пл.}$, $T_{кип.}$) при 1 атм (101 325 Па)

Керамика	$T_{пл.}, ^\circ C$	Продукт восстановления керамики литием (Li)	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$
ЭТФ (70 мас. % SiO_2 + +25 мас. % Al_2O_3)	~1 600 [7]	Si – при недостатке Li (в условиях экранирования)	1 414 [60]	3 265 [60]
		Al – при избытке Li («жесткая компоновка»)	660,3 [34]	2 520 [34]
Al_2O_3	2 052 [61]	Al	649 [63]	1 090 [63]
MgO	2 827 [62]	Mg	–	–
Li_2O	1 438 [64]	–	–	–

с принципиальной возможностью восстановления менее активных элементов (Э) инжестрированным литием до их свободных форм, интерметаллидов лития или его силицидов.

К основным недостаткам литийоксидной керамики относят ее неустойчивость (“набухание”) под воздействием нейтронного излучения [66], охрупчивание под воздействием радиационного и термического воздействия [65] при использовании в качестве материала для бланкетов, а также очевидную малую устойчивость к парам воды [66]. Кроме того, она уступает алюмо- и магнийоксидным керамикам с точки зрения термической устойчивости ($T_{пл.}$), см. табл. 10.

Следует, однако, отметить, что радиационно-термические нагрузки, приходящиеся на элементы защитной керамической сборки, несопоставимо меньше таковых в случае применения керамики в роли бланкетного материала (даже пассивного), а химическая устойчивость приобретает ключевую роль. Соответственно, и требования, предъявляемые к керамике, используемой для изоляции, должны быть иными.

ВЫВОДЫ

Использование в камере токамака Т-11М в качестве материала электроизоляционной защитной сборки ЭТФ (в отсутствие экранирования – при “жестком” режиме) или алюмооксидной керамики приводит к образованию элементарного алюминия, который загрязняет плазму. Алюминий переносится по камере токамака плазменным потоком, оседая на стальных поверхностях и образуя интерметаллиды с литием. На керамических поверхностях литий необратимо связывается, образуя шпинели с оксидом алюминия и выходя из системы.

При использовании ЭТФ с экранированием электроизоляционной сборки стальной фольгой образуется элементарный кремний, который, взаимодействуя с железом, образует летучий моносилицид состава $FeSi$, способный к эмиссии во

внутрикамерное пространство даже в отсутствие пусков и приводящий к загрязнению плазмы сразу двумя элементами с высокими значениями Z . Потенциально-интересными представляются 2 альтернативы: периклазовая и литийоксидная керамика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мирнов С.В.* Физические процессы в плазме токамака. М.: Атомиздат, 1983. С. 70.
2. *Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е.* Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. Гл. 2. С. 25.
3. *Большова Т.А., Брыкина Г.Д., Гармаш А.В. и др.* Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. школа, 2004. С. 66.
4. *Hansen P.A., Nielsen V.* // J. Biol. Chem. 1939. V. 131. P. 309.
5. *Roskam R.Th., Langen D.* // Anal. Chim. Acta. 1964. V. 30. P. 56.
6. *Zhang K., Ding R., Peng J. et al.* // Plasma Sci. and Techn. 2021. V. 23. № 7. P. 075. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/ac0491>
7. *Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М.* Электротехнические материалы. Изд.6-е, перераб. Л.: Энергия, 1977. 352 с.
8. <https://elektrolife.ru/typy-termopar-i-ih-parametry/>.
9. *Хабас Т.А., Вакалова Т.В., Громов А.А., Кулинич Е.А.* Рентгенофазовый анализ. Методические указания. Томск: изд-во Томского политехнич. ун-та, 2007. 40 с.
10. *Сидоренко Г.А., Борискин В.П., Масалович Н.С. и др.* Классификация по категориям точности методов фазового анализа минерального сырья и допустимые погрешности (допуски) при их реализации. Методические указания № 36. М.: Научный совет по методам минералогических исследований (НСОММИ) при ВИМС им. Н.М. Федоровского, 1994. С. 5.

11. *Massalski T.B., Murray J.L., Bennett L.H., Baker H.* Binary Alloy Phase Diagrams. Ohio, Metals Park: American Society for Metals, 1986. V. 2. 2224 p.
12. *Zheng T.* Mechanisms of Phase Transformations in Aluminum Anodes for Lithium-based Batteries. Ph.D. thesis. The Hong Kong Polytechnic University, Department of Electrical Engineering – Hong Kong, 2020. 163 p.
13. *Özaydin O., Kaya Y., Dişpınar D.* // *La Metallurgia Italiana* (Int. J. of Ital. Associat. for Metallurgy). 2021. № 11/12 (Nov./Dec.). P. 19. http://www.aimnet.it/la_metallurgia_italiana/2021/novembre-dicembre/ozayd%C4%B1n.pdf
14. *Belov N.A., Eskin D.G., Aksenov A.A.* Multicomponent Phase Diagrams. Applications for Commercial Aluminum Alloys. Amsterdam; Boston: Elsevier Sci., 2005. 424 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044537-3.X5000-8>
15. *Ye K., Zhang M.L., Chen Ye et al.* // *Metall. & Mater. Trans. B*. 2010. V. 41. Iss. 3. P. 691. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9354-8>
16. *Tebbe K.-F., v. Schnering H.G., Rüter B., Rabeneck G.* // *Z. für Naturforschung B* (J. of Chem. Sci.). 1973. V. 28b. P. 600. <https://doi.org/10.1515/znb-1973-9-1010>
17. *Konys J., Borgstedt H.U.* // *J. Nucl. Mater.* 1985. V. 131. Iss. 2–3. P. 158. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90454-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90454-4)
18. *Yu H.-l., Duan X.-h., Ma Yo.-j., Zeng M.* // *Chin. J. of Chem. Phys.* 2012. V. 25. No. 6. P. 659. <https://doi.org/10.1088/1674-0068/25/06/659-665>
19. <http://rareearth.ru/ru/pub/20180702/04001.html>
20. *Chaplygin K.K., Voronin S.V.* // Int. Conf. “Scanning Probe Microscopy” (“SPM-2018”). Ekaterinburg, Russia. 26–29 August 2018. P. 108. https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/80816/1/978-5-9500624-1-4_2018_077.pdf
21. Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. / Под ред. Б.П. Никольского и В.А. Рабиновича. 2-е изд., перераб. и дополн. М., Л.: Химия, 1965. 1008 с.
22. *Петрова Л.Г., Тимофеева Г.Ю., Демин П.Е., Косачев А.В.* Основы электрохимической коррозии металлов и сплавов. / Под общ. ред. Тимофеевой Г.Ю. М.: МАДИ, 2016. 148 с.
23. *Михайлов В.Н., Евтихин В.А., Люблинский И.Е. и др.* Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. М.: Энергоатомиздат, 1999. С. 343.
24. *Полинг Л.* Общая химия. М.: Мир, 1974. 846 с.
25. *Lener G., Otero M., Barraco D.E., Leiva E.P.M.* // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 259. P. 1053. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.126>
26. *Глинка Н.Л.* Общая химия. 24-е изд. Л.: Химия, 1985. 702 с.
27. *Васина Я.А., Джурик А.С., Пришвицын А.С. и др.* // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез*. 2020. Т. 43. Вып. 3. С. 47.
28. http://aluminium.atomistry.com/aluminium_silicide.html.
29. *Gordeeva I., Kolotova L., Starikov S.* // *Scripta Materialia*. 2022. V. 210. Article No. 114481.
30. <http://dfgdnc.cn/wwwen/e/action/ShowInfo.php?classid=12&id=116>.
31. <https://www.nanotrunk.com/aluminum-silicide-alsi2-powder-p00122p1.html>.
32. *Smith M.G. (Sr.), Mann D.C.* Data Storage Card, Having a Non-Magnetic Substrate and Data Surface Region and Method for Using Same. US Patent. 2005. № 6, 857, 569 B1. P. 10.
33. *Zürcher S.* Systematic Investigations on the Transition from Zintl Phases to Intermetallics. Doctor of Natural Sciences thesis. Zürich: Swiss Federal Institute of Technology (ETH), the Institute of Inorganic Chemistry, 2001. Dissertation ETH Nr. 14248. 215 p.
34. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7429905&Mask=4> (NIST Chemistry WebBook, SRD69, Aluminum)
35. <https://www.physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html> (Коэффициенты преобразования эквивалентов энергии, основанные на рекомендациях Комитета по данным для науки и техники (CODATA) Международного совета по науке (ISC) от 2010 г.)
36. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed. / *Lide D.R.* (Ed.-in-Ch.). Boca Raton: CRC Press. 2003. Section 4. Properties of the Elements and Inorganic Compounds; Vapor Pressure of the Metallic Elements. P. 4.
37. *Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K.* // *Canad. Metallurgic. Quarterly* (Canad. J. of Metallurgy & Materials Sci.). 1984. V. 23. Iss. 3. P. 309. <https://doi.org/10.1179/cmq.1984.23.3.309>
38. <https://socratic.org/questions/how-do-you-calculate-boiling-point-at-different-pressures>
39. <http://www.trimen.pl/witek/calculators/wrzenie.html>
40. https://бмэ.орг/index.php/УКСУСНЫЙ_АЛЬДЕГИД.
41. *Кучеров М.Г.* // *СПб.: Журн. Русск. физ.-хим. общ.* 1881. Т. 13. Вып. 8. С. 542.
42. *Реутов О.А., Куриц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. В 4-х частях. Часть 1. 2-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. С. 500.
43. *Alothman A.A.* The Synthesis and Applications of Tungsten and Vanadium Ox-ides/Oxyhydroxides in Both Bulk and Nanoparticulate Forms. Chem. Ph.D. thesis. Oklahoma: the Oklahoma State University, the Faculty of the Graduate College, 2016. 233 p.
44. ГОСТ 5632–2014. Нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропроч-

- ные. Марки (с Изм. № 1).
<http://docs.cntd.ru/document/1200113778>
45. Электронная страница сайта производителя стали – ООО “Воткинский завод термического обоработования”.
<http://vzto.ru/materials/12h18n10t.html>
46. *Tucker S.A., Moody H.R.* // *J. of Am. Chem. Soc.* 1911. V. 33. No. 9. P. 1478.
<https://doi.org/10.1021/ja02222a004>
47. *Кошан М., Gunn J.P., Lunt T. et al.* // *Rev. Sci. Instrum.* 2013. V. 84. Iss. 7. P. 073501.
<https://doi.org/10.1063/1.4812341>
48. *Шевко В.М., Сержанов Г.М., Бадикова А.Д., Умеева Р.А.* // *Межд. журн. прикл. и фундамент. иссл.* 2014. № 10 (ч. 3). С. 41.
<https://applied-research.ru/ru/article/view?id=6022>
49. *Nikolaychuk P.A.* // *Chem. Problems.* 2019. No. 2 (17). P. 155.
<https://cyberleninka.ru/article/n/thermodynamic-assessment-of-chemical-and-electrochemical-stability-of-iron-silicides>
50. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9881>
51. https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?joules=1&allow_more_atoms=&brutto=FeSi&volno=6&letter=+&allow_no_ions=&no=1789&allow_additional_elements=&tabno=42&show=termodata&pg=0
52. <https://www.nuclear-power.com/iron-melting-point-boiling-point/>
53. *Desai P.D.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1986. V. 15. No. 3. P. 967. <https://doi.org/10.1063/1.555761>
54. <https://uwaterloo.ca/chemistry/international-year-chemistry/periodic-table-project/silicon>
55. <http://thermocomponents.ru/catalog/tekhnicheskaya-keramika/izdeliya-iz-periklazovoy-keramiki-mgo-do-2300s/>
56. *Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.* *Физическая химия.* – 3-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1976. С. 233.
57. *Иванов М.Г., Нечаев А.В.* *Свойства металлов.* Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2014. Приложение. Табл. 5. С. 164.
58. *Коробов М.В.* *Физическая химия. Часть 1.* М.: Изд-во МГУ (проект “teach-in”), 2016. С. 76. <https://teach-in.ru/file/synopsis/pdf/physical-chemistry-part-1-M-3.pdf>
59. *Hasbu S.N.H.* *Synthesis and Characterization of Lithium-Substituted of Magnesium Oxide.* Appl. Chem. B. Sc. (Hons.) thesis. Shah Alam: MARA University of Technology, the Faculty of Applied Sciences, 2010. 5 p.
60. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/14/silicon>
61. <https://www-s.nist.gov/m-srmors/certificates/742.pdf> (NIST Certificate for Standard Reference Material 742 – Aluminum Oxide. Pyrometric Standard.)
62. *Pajczkowska A., Reiche P., Klimm D. (auth.)* *Encyclopedia of Materials: Science and Technology.* The 2nd ed. / Cahn R.W. (Ed.-in-Ch.) Oxford: Pergamon Press, 2001. Chapter “MgO, MgAl₂O₄, α -Al₂O₃, LiAlO₂, LiGaO₂, NdGaO₃, and SrLaGaO₄: Bulk Growth”. P. 5572.
<https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00974-8>
63. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7439954&Mask=FFF#Thermo-Phase> (NIST Chemistry WebBook, SRD69, Magnesium)
64. *Lamoreaux R.H., Hildenbrand D.L.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1984. V. 13. No. 1. P. 151.
<https://doi.org/10.1063/1.555706>
65. *Тажобаева И.Л., Кульсартов Т.В., Кенжин Е.А. и др.* // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез.* 2008. Т. 31. Вып. 1. С. 3.
http://vant.iterru.ru/vant_2008_1/1.pdf
66. *Van der Laan J.G., Reimann J., Fedorov A.V. (auth.)* *Comprehensive Nuclear Materials.* The 2nd ed. / Konings R.J.M., Stoller R.E. (Ed.-in-Ch.) Amsterdam; London: Elsevier Sci., 2020 (last v.), 2016 (for v 6). V. 6. Chapter “6.05 – Ceramic Breeder Materials” (Subchapter “6.05.3.1 Base Properties”). P. 114.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.00733-5>

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК: 544.02

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ТОЛЩИНЫ ГИДРАТНОЙ ОБОЛОЧКИ
МОЛЕКУЛ МОНОГИДРАТА ЛАКТОЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹

© 2024 г. А. И. Князькова^{a, b}, М. С. Снегерева^a, А. П. Вотинцев^a, В. В. Николаев^a,
Д. А. Вражнов^{a, b}, Ю. В. Кистенев^{a, b, *}

^aТомский государственный университет, Томск, Россия

^bИнститут оптики атмосферы СО РАН, Томск, Россия

*e-mail: yuk@iao.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 11.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

Методом терагерцовой спектроскопии в режиме пропускания исследовано влияние растворителей, схожих по физическим свойствам с водой, на образование гидратной оболочки вокруг молекул моногидрата лактозы. Установлена связь между концентрацией водных растворов моногидрата лактозы и толщиной ее гидратной оболочки при растворении в очищенной воде, водном растворе высокого разбавления (ВР) и в водном растворе высокого разбавления с антителами к интерферону-гамма (ВР АТ к ИФНг). Обнаружено, что растворитель ВР АТ к ИФНг растворяет больше молекул моногидрата лактозы при одинаковом объеме по сравнению с ВР и очищенной водой.

Ключевые слова: гидратная оболочка, моногидрат лактозы, ТГц-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453724060133, EDN: PXFZRA

В клинической фармакологии и фармацевтической производственной практике моногидрат лактозы часто используют в качестве вспомогательного вещества при изготовлении таблеток. Это кристаллизованный порошок, получаемый охлаждением пересыщенного раствора, отбором соответствующей фракции и его сушкой [1].

Проникновение жидкости во вспомогательные вещества является начальной стадией процесса растворения таблетки с высвобождением лекарственного средства. При контакте фармацевтического препарата с физиологическими жидкостями организма объем компонентов таблетки увеличивается, что сопровождается ее распадом на более мелкие фрагменты. Это приводит к значительно более высокой скорости высвобождения лекарственного средства за счет увеличения площади пор вспомогательного вещества [2].

Воду, окружающую молекулу моногидрата лактозы, исходя из ее взаимодействия с растворенным веществом, можно разделить на две категории: 1) объемную воду, которая окружает молекулу моногидрата лактозы на расстоянии, большем, чем взаимодействие Ван-дер-Ваальса, и 2) связанную воду (гидратная/сольватационная вода), которая

окружает молекулу моногидрата лактозы при их прямом взаимодействии, то есть при образовании водородных связей [3]. Вода взаимодействует с полярными группами молекулы моногидрата лактозы, окружает ее диполями, становясь при этом связанной. Количество молекул воды, окружающих каждую растворенную молекулу моногидрата лактозы, определяет ее число гидратации. Гидратная оболочка, образующаяся вокруг молекул растворенного вещества, изменяет его физико-химические свойства [4, 5]. Характеристикой образовавшейся гидратной оболочки является ее толщина, при этом сама гидратная оболочка может состоять из нескольких слоев молекул связанной воды. Процесс растворимости вещества напрямую связан с толщиной гидратной оболочки [6]. Определить толщину гидратной оболочки можно путем оценки концентрации вещества в водном растворе, при которой все молекулы воды в растворе становятся связанными [7, 8].

Гидратация и водородные связи между молекулами воды и молекулами растворенных веществ уже изучены методами рентгеновской кристаллографии, диэлектрической спектроскопии и неупругого рассеяния нейтронов [9, 10]. Флуоресцентная спектроскопия и двумерная инфракрасная спектроскопия также использовались для

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

исследования динамики гидратной оболочки, связанной с пикосекундными и фемтосекундными временными масштабами. Данные методы позволяют исследовать только молекулы воды первого слоя гидратной оболочки. Гидратацию моногидрата лактозы также изучали с помощью терагерцовой (ТГц) спектроскопии во временной области, которая чувствительна к водонасыщенности в пористых средах и дает информацию о структурных свойствах биохимических соединений [11, 12]. Поскольку ТГц-спектроскопия позволяет обнаружить изменения водородных связей за пределами первого слоя гидратной оболочки, измеряя концентрационную зависимость коэффициента поглощения в ТГц-диапазоне, можно определить толщину гидратной оболочки [7, 8, 13, 14].

Ранее было показано, что лактоза конформационно изменяется после насыщения активными фармацевтическими ингредиентами, полученными путем многократного разведения АТ к ИФНг (антител к интерферону-гамма) в сочетании с внешней интенсивной вибрационной обработкой. Более того, было обнаружено, что эти растворы представляют собой самоорганизующиеся дисперсные системы, в которых образуются нанообъекты [15].

Известно, что вода, подвергнутая специфической технологической обработке, например многократному разбавлению вещества с уменьшением концентрации или аналогичной процедуре без исходного вещества, проявляет свойства, отличные от свойств исходной воды. К таким свойствам относится структура, которая зависит от характеристик водородных связей [16–18]. В работе [19] авторы показали, что измеренные значения термолюминесценции в замороженных образцах очищенной воды и ВР-растворах (растворах высокого разбавления) хлоридов лития и натрия различаются. Проведенное исследование термолюминесценции позволяет предположить, что свойства водородных связей в ВР-растворах отличаются от свойств водородных связей в очищенной воде, хотя оба растворителя не содержат молекул хлоридов лития и натрия. Высокие разбавления оказывают модифицирующее влияние на свойства исходного вещества [20], несмотря на огромную разницу в количествах смешиваемых веществ (исходного вещества и его высокого разбавления) [21]. Поэтому важно определить, как технологическая обработка воды влияет на свойства гидратной оболочки, образующейся вокруг моногидрата лактозы. Как показано в [15, 22], водные растворы моногидрата лактозы, насыщенные водой (водно-спиртовая смесь), подвергнутые разным видам технологической обработки, имеют различную структуру, по-видимому, из-за различий в толщине гидратной оболочки моногидрата лактозы.

Таким образом, целью данного исследования было определение влияния растворителя на

образование гидратной оболочки молекул моногидрата лактозы в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление растворов

В исследовании использовался моногидрат лактозы, представленный в форме таблеток (SuperTab® 30GR, DFE pharma, Goch, Germany). В работе рассмотрено взаимодействие моногидрата лактозы с тремя растворителями, полученными с помощью системы очистки Milli-Q (Millipore, Darmstadt, Germany), а именно:

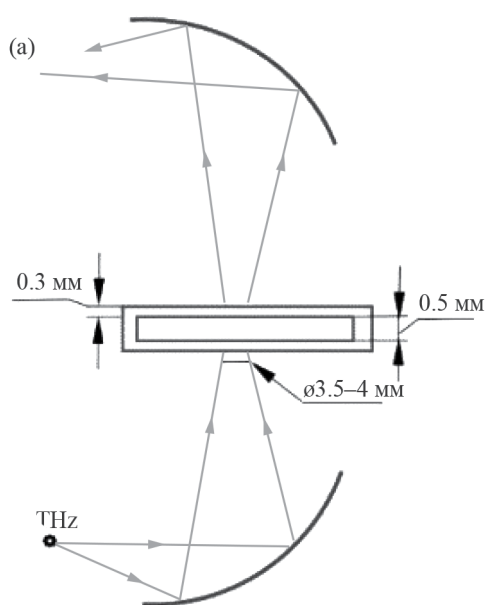
- 1) очищенная вода;
- 2) водный раствор высокого разбавления антител к интерферону-гамма (ВР АТ к ИФНг), подвергнутый постепенному снижению первоначальной концентрации при определенных условиях [23]. Вкратце, антитела к интерферону-гамма (2.5 мг/мл) смешивали с водой в соотношении 1:100 при интенсивной вибрационной обработке для получения первого сотенного разбавления. Все последующие разбавления содержали 1 часть предыдущего разбавления и 99 частей воды. Конечный раствор содержал смесь 12, 30 и 50 сотенных разведений антител к ИФНг. Расчетная теоретическая концентрация антител к ИФНг в конечном растворе не превышала 2.5×10^{-24} мг/мл, или 2.5×10^{-18} ppb (w/w). Однако, согласно физико-химическим исследованиям, для образцов, изготовленных по технологии высоких разведений, такая оценка может быть некорректной из-за нелинейного снижения концентрации растворенного вещества. Действительно, было показано, что даже в разбавлениях ниже 10^{-24} молекулы растворенного вещества могут сохраняться за счет эффекта флотации [24, 25]. Антитела к ИФНг были произведены в соответствии с текущими требованиями ЕС [26] компанией АВ Biotechnology (Эдинбург, Великобритания);
- 3) в качестве технологического контроля использовали воду, подвергнутую той же процедуре, что и раствор в предыдущем разделе. Кратко мы будем называть ее ВР воды.

Все образцы были предоставлены для исследования ООО «НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ» (Москва, Россия). Производитель имеет сертификат GMP, что гарантирует строгое соблюдение протоколов подготовки проб. Все препараты готовили в чистых условиях (класс чистоты D) в ламинарном боксе с использованием стерильных автоматических пипеток и стерильных наконечников для пипеток. Все образцы были приготовлены в один день одним человеком и в одинаковых условиях. Протокол приготовления учитывает любые загрязнения из флаконов, другой стеклянной посуды, партий растворителей или атмосферы. Это

Таблица 1. Используемые навески для приготовления исследуемых растворов лактозы

ω , %	m_n , г	m_p , г
10	0.0556	0.5
20	0.1250	0.5
30	0.2143	0.5
40	0.3333	0.5
50	0.5000	0.5
60	0.7500	0.5

Обозначения: ω – концентрация, m_n – масса навески, m_p – масса растворителя

**Рис. 1.** Схема измерения и параметры кюветы.

также позволяет компенсировать барометрические и температурные колебания.

Планирование и проведение экспериментальных исследований образцов, анализ полученных результатов, включая статистический анализ; а также подготовка рукописи осуществлялись исключительно сотрудниками Томского государственного университета (Томск, Россия).

Приготовление растворов моногидрата лактозы различной концентрации

Пробоподготовка растворов моногидрата лактозы с концентрациями от 10 до 60% (массовая доля) осуществлялась следующим образом: таблетированный моногидрат лактозы перемалывался в течение 10 мин с помощью механической ступки

MG100 «Grinder» (Beijing Grinder Instrument Co., Ltd, Китай) до гомогенного порошкообразного состояния. Далее на аналитических весах GR-120 (точность 0.0001 г) (AND, Япония) взвешивались необходимые навески порошка (см. табл. 1), навески помещали в одноразовые пробирки IMEC (Nningbo Greetmed Medical Instruments Co., Ltd, Китай) (объем 2 мл). В каждую пробирку при помощи одноканального дозатора переменного объема «ЭКОХИМ» (ООО «Экротхим», Россия) добавляли в соответствии с формулой:

$$m_{\text{порошка}} = \frac{\omega m_{\text{растворителя}}}{100 - \omega}, \quad (1)$$

(где ω , % – массовая доля растворенного вещества)

растворитель необходимой массы (см. табл. 1), проводили смешивание до однородного раствора с помощью Вортекс V-1 plus (Biosan, Латвия) на скорости 2000 об/мин в течение 1 мин.

Пропорции порошок/растворитель рассчитывались в соответствии с формулой (1). Таким образом, готовились растворы шести различных концентраций (с массовой долей от 10 до 60%) при неизменной массе растворителя 0.5 граммов. В табл. 1 показаны соответствующие массовые доли порошка, используемые для приготовления растворов. Расчет массы навески для получения растворов заданной концентрации (т.е. с определенной массовой долей лактозы) проводили по формуле (1).

ТГц-спектроскопия

Изучение спектральных характеристик образцов проводили с использованием ТГц спектрометра T-Spec (EXPLA, Литва) в частотном диапазоне от 0.3 до 1 ТГц. Данный диапазон выбран в связи с сильным поглощением ТГц излучения водой на более высоких частотах.

Методология проведения эксперимента заключалась в прохождении сигнала через кювету, заполненную исследуемым образцом. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Для работы использовали специальные кюветы, напечатанные на 3D-принтере Designer X PRO (PICASO 3D, Россия) из пластика Watson (BestFilament, Россия) (стирол бутadiен сополимер – прочный, пластичный и термостойкий пластик) [27, 28]. Выбор материала для печати обусловлен его достаточной прозрачностью в ТГц области спектра [27]. Каждый раз, перед регистрацией терагерцового спектра жидкости, измеряли пустую ячейку, а затем заполняли жидким образцом, не меняя положения ячейки.

Измерения растворов лактозы проводили сразу после приготовления. Каждую кювету с образцом сканировали в девяти точках с шагом 0.1 мм по

вертикали и по горизонтали. Усреднение по времени (последовательно регистрировали 128 спектров в течение 21 с) проводилось автоматически в каждой из девяти точек. Данная процедура позволяла увеличить соотношение сигнал/шум. Все измерения проводили в лабораторных условиях при температуре $21^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ и влажности воздуха 30%.

Для вычисления значений комплексной функции диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ из комплексного экспериментального пропускания $T(\omega)$ мы использовали следующий подход [28]:

$$T(\omega) = \frac{E_{\text{signal}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)},$$

$$a(\omega) = -\frac{\ln\{|T(\omega)|\}}{d},$$

$$n(\omega) = \frac{-\arg\{T(\omega)\}c}{\omega d} + 1,$$

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'',$$

$$\sqrt{\varepsilon} = n(\omega) - i\frac{c}{\omega}a(\omega), \quad (2)$$

где $E_{\text{signal}}(\omega)$ – интенсивность сигнала, прошедшего через кювету со слоем раствора, толщиной d ; $E_{\text{ref}}(\omega)$ – интенсивность сигнала, прошедшего через пустую кювету, $\omega = 2\pi f$; f – частота в терагерцах, $T(\omega)$ – коэффициент пропускания, $a(\omega)$ – коэффициент поглощения в см^{-1} , $n(\omega)$ – показатель преломления, $\varepsilon(\omega)$ – диэлектрическая постоянная, c – скорость света в вакууме $\text{см}/\text{с}$.

Определение толщины гидратной оболочки

В работе [12] получено уравнение, определяющее гидратационное число (n_h) для молекулы лактозы:

$$n_h = N \frac{\varepsilon''_{\text{water}}(0.5 \text{ THz}) - \varepsilon''_{\text{solution}}(0.5 \text{ THz})}{\varepsilon''_{\text{water}}(0.5 \text{ THz}) - 0.95}, \quad (3)$$

где N – общее количество молекул воды на молекулу лактозы, $\varepsilon''_{\text{water}}(0.5 \text{ THz})$ – мнимая часть диэлектрической проницаемости воды, $\varepsilon''_{\text{solution}}$ – мнимая часть диэлектрической проницаемости раствора.

В результате связывания свободной воды с молекулой лактозы образуется несколько гидратных слоев [29]. Молекулы воды вблизи растворенного вещества переходят в различные динамические состояния в зависимости от расстояния до поверхности молекулы лактозы. В первом гидратном слое молекулы воды имеют сильные водородные связи, что выражается в медленной динамике молекулы, следовательно, определение диэлектрической

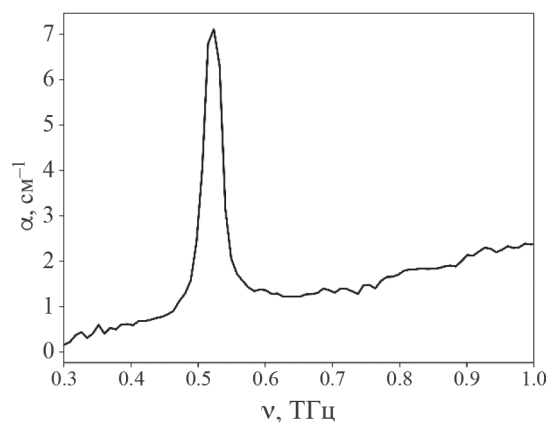


Рис. 2. Показатель поглощения (коэффициент поглощения, α) сухого порошка моногидрата лактозы; ν – частота.

проницаемости позволяет оценить гидратное число [29]. Толщину второго слоя гидратной оболочки (около 5 \AA от поверхности молекулы лактозы) невозможно экспериментально оценить посредством использования диэлектрической проницаемости [29].

Для расчета толщины гидратной оболочки рассмотрим молекулу лактозы как сферу, как до, так и после связывания с растворителем. Тогда зная гидратационное число (n_h), толщина гидратной оболочки (Δr) геометрически выводится из уравнения (4) [30], при условии, что слой гидратации равномерно распределен вокруг сферической молекулы лактозы радиусом (r_{lactose}):

$$\frac{4\pi(r_{\text{lactose}} + \Delta r)^3}{3} - \frac{4\pi r_{\text{lactose}}^3}{3} = n_h \frac{4\pi r_{\text{water}}^3}{3}, \quad (4)$$

где r_{water} – гидродинамический радиус молекулы воды, r_{lactose} – гидродинамический радиус молекулы лактозы. Известно, что $r_{\text{water}} = 1.3 \text{ \AA}$, $r_{\text{lactose}} = 4.3 \text{ \AA}$, [31].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Показатели поглощения растворов лактозы

Спектр поглощения сухого порошка моногидрата лактозы имеет пик на частоте 0.53 ТГц (рис. 2). Все три растворителя имеют схожий коэффициент поглощения (рис. 3 при концентрации 0%), но имеются небольшие отклонения, например, для ВР воды в диапазоне 0.55–0.70 наблюдается менее заметное падение сигнала по сравнению с очищенной водой и ВР АТ к ИФНг. Добавление лактозы вызывает снижение коэффициента поглощения, что можно объяснить уменьшением объемной доли свободной воды.

Спектры поглощения трех типов растворов с концентрацией от 10 до 60% представлены на рис. 3. В растворе «ВР вода + лактоза» значения поглощения при всех концентрациях лактозы выше по сравнению с раствором «Вода очищенная + лактоза», лактоза» и растворы «ВР АВ к ИФНг+лактоза». Добавление лактозы вызывает снижение коэффициента поглощения, что можно объяснить уменьшением объемной доли свободной воды.

На основе временного сигнала по формуле (2) получена мнимая часть диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ растворов лактозы (рис. 4). Аналогично показателю поглощения для всех растворов лактозы значения мнимой части диэлектрической проницаемости убывают с увеличением концентрации дисахарида. На основании этих данных можно выявить динамику и структуру гидратной оболочки вокруг дисахарида в зависимости от растворителя и концентрации растворяемого вещества [11].

Значения толщины гидратной оболочки лактозы в трех видах растворителя

Воспользовавшись уравнением (3), было получено гидратационное число, значение которого для трех растворов при концентрациях от 10 до 60% показаны на рис. 5. Полученные зависимости гидратного числа от концентрации раствора были аппроксимированы одно-экспоненциальной моделью $y(x) = ae^{-bx} + d$, где a – амплитуда, b – коэффициент затухания кривой, d – смещение. В табл. 2 приведены параметры модели аппроксимации зависимости гидратного числа от концентрации.

Исходя из полученной аппроксимации были оценены значения концентраций для связывания максимального количества молекул воды (исходя из литературных данных это значение равно 180) с одной молекулой лактозы [32].

Концентрация вещества в растворе напрямую влияет на толщину гидратной оболочки рис. 6. Увеличение процентного соотношения вещество/растворитель уменьшает толщину гидратной оболочки. На 10% концентрации образуется один слой гидратной оболочки толщиной в одну молекулу воды ($\sim 2.3 \text{ \AA}$).

Используя аппроксимацию модели зависимости гидратного числа от концентрации, были вычислены концентрации растворов: ВР воды, очищенной воды, ВР АТ к ИФНг при которых каждая молекула лактозы связывается с 90 и 180 молекулами воды соответственно. Результаты представлены в табл. 3.

Известно, что максимальное число молекул воды способных связаться с лактозой составляет 180. Путем аппроксимации зависимости числа гидратации от концентрации моногидрата лактозы в растворах установлено, что для ВР воды

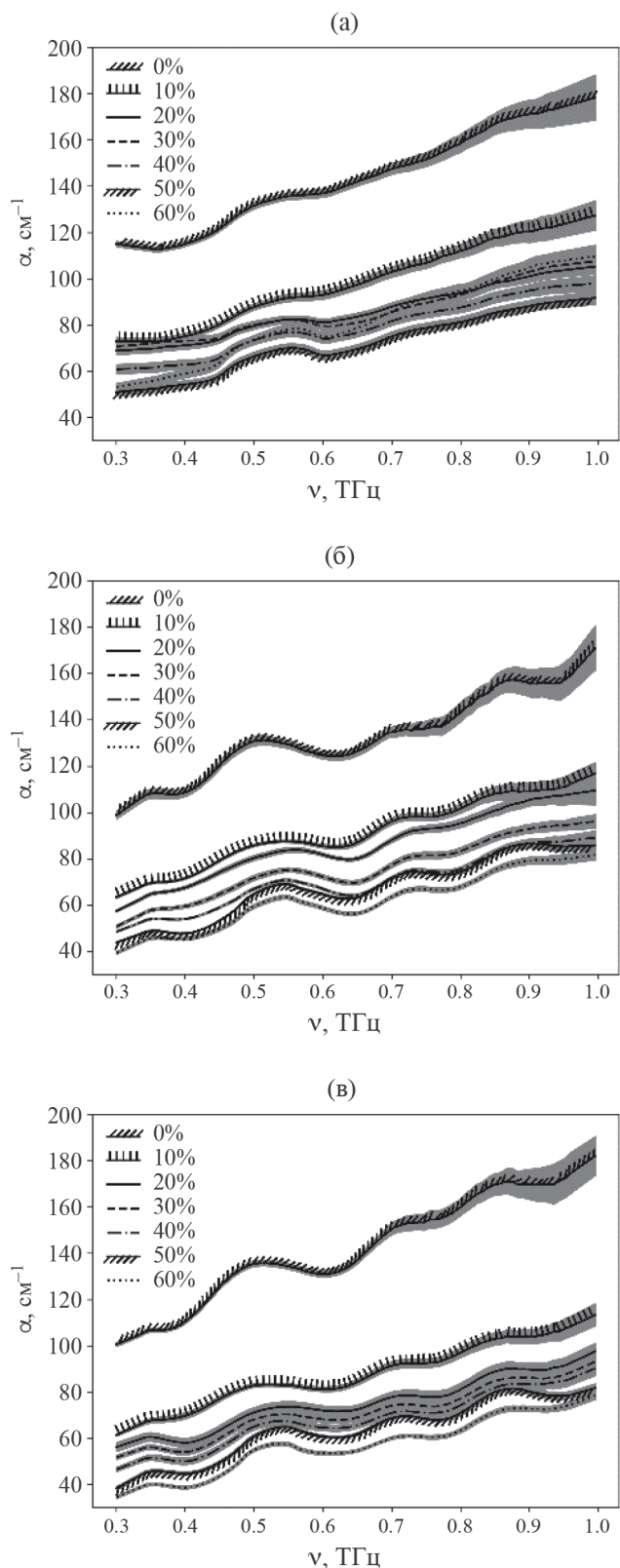


Рис. 3. Показатели поглощения трех видов раствора при концентрациях от 0 до 60%, (а) раствор ВР воды + лактоза, (б) раствор очищенной воды + лактоза, (в) раствор ВР АТ к ИФНг+лактоза.

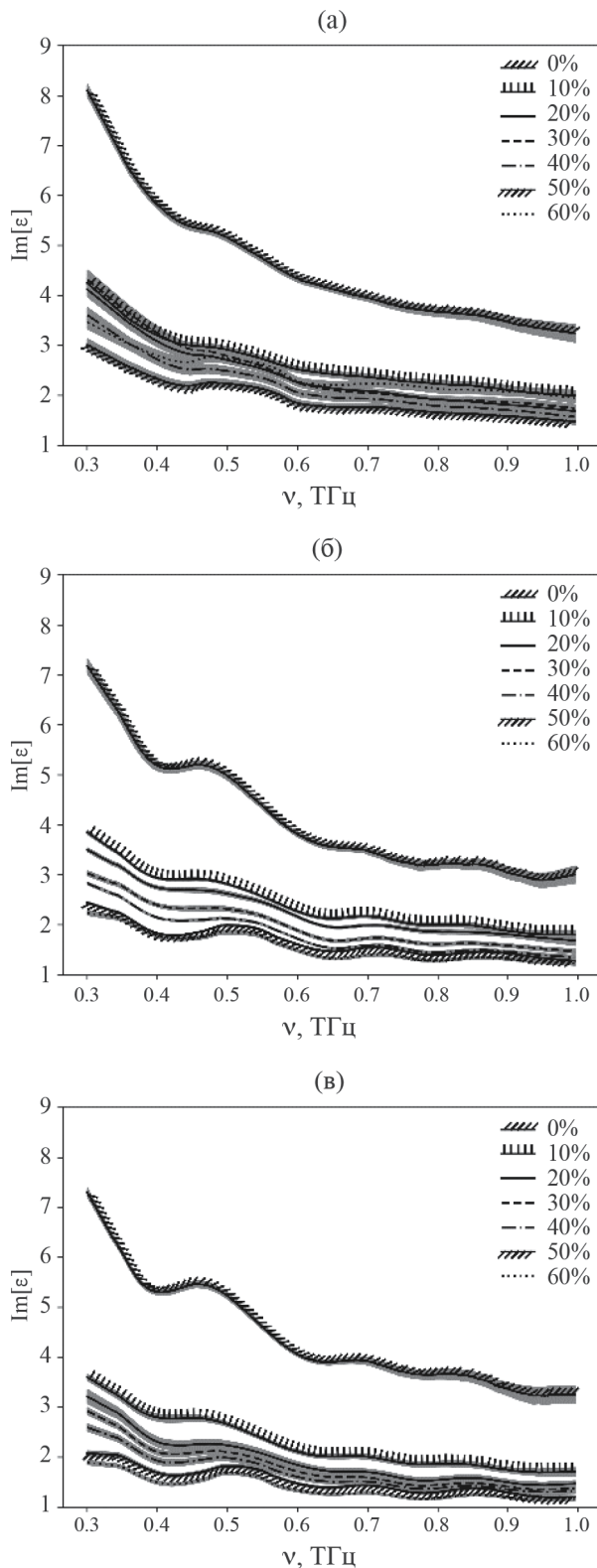


Рис. 4. Мнимая часть диэлектрической проницаемости ($Im[\epsilon]$) трех видов раствора при концентрациях от 0% до 60%, (а) раствор ВР воды + лактоза, (б) раствор очищенной воды + лактоза, (в) раствор ВР АТ к ИФНг + лактоза.

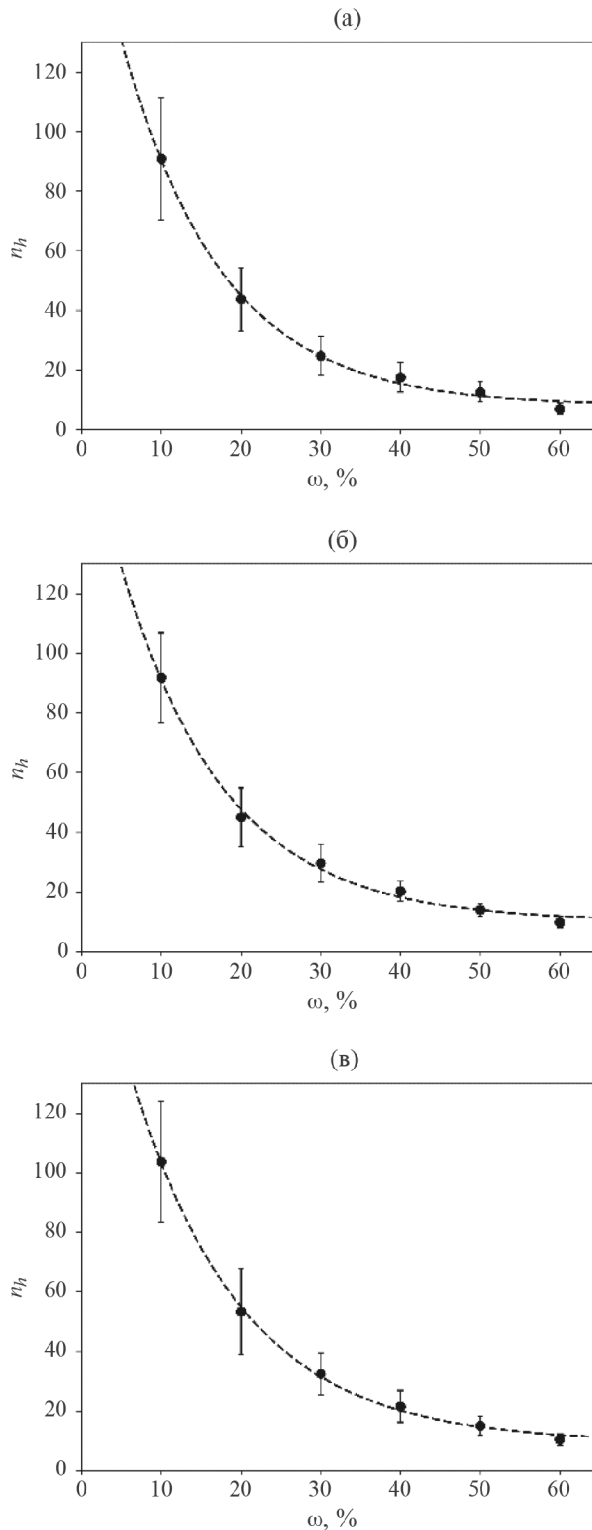


Рис. 5. Гидратационное число (n_h) лактозы в трех видах раствора при концентрациях (ω) от 10 до 60%, (а) раствор ВР воды + лактоза, (б) раствор очищенной воды + лактоза, (в) раствор ВР АТ к ИФНг + лактоза. Столбики погрешностей представляют собой доверительный интервал, полученный посредством t -критерия Стьюдента с доверительной вероятностью 0.95.

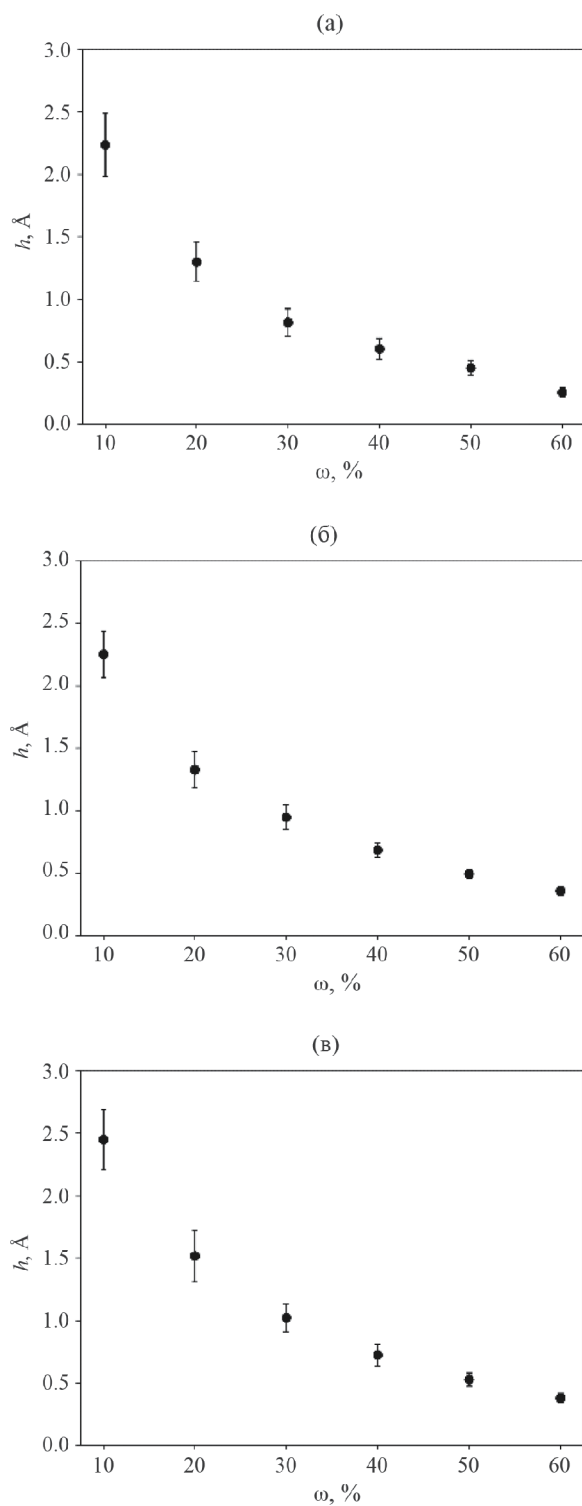


Рис. 6. Толщина гидратной оболочки лактозы (h) в трех видах раствора при концентрациях от 10% до 60%, (а) раствор ВР воды + лактоза, (б) раствор очищенной воды + лактоза, (в) раствор ВР АТ к ИФНг + лактоза. Столбики погрешностей представляют собой доверительный интервал, полученный посредством t -критерия Стьюдента с доверительной вероятностью 0.95.

Таблица 2. Значение амплитуды (a), коэффициента затухания кривой (b), смещение (d) и значение среднеквадратичного отклонения (std) для модели аппроксимации

Модель	a	b	d	std
ВР воды + лактоза	184.058	0.080	7.795	1.5640
Очищенная вода + лактоза	174.828	0.077	10.056	1.8402
ВР АТ к ИФНг + лактоза	193.788	0.072	9.362	1.1492

Таблица 3. Значения концентрации (c), при которой с одной молекулой лактозы связываются 90 молекул воды (первый столбец) и 180 молекул воды (второй столбец)

Модель	c , при $n_h = 90$	c , при $n_h = 180$
ВР воды + лактоза	10.08	0.832
Очищенная вода + лактоза	10.16	0.368
ВР АТ к ИФНг + лактоза	12.18	1.767

концентрация, при которой каждая молекула лактозы в растворителе должна полностью связаться с водой, составляет 0.832%. Аналогично, для очищенной воды концентрация равна 0.386%, для ВР АТ к ИФНг – 1.767%. Как видно из представленных данных (см. табл. 3), растворение моногидрата лактозы в растворах высокого разбавления отличны от растворения в очищенной воде. Таким образом, мы делаем вывод, что ВР АТ к ИФНг растворяет больше молекул лактозы при одинаковом объеме растворителя, по сравнению с ВР воды и очищенной воды. В зависимости от используемого растворителя: очищенной воды или воды, прошедшей специальную технологическую обработку (многократное последовательное снижение концентрации вещества в растворе с интенсивным встряхиванием при каждом разведении), в растворах лактозы толщина гидратной оболочки молекул различается.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030) и при частичной финансовой поддержке ООО «НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ» (Москва, Россия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dominici S., Marescotti F., Sanmartin C. et al.* // *Foods*. 2022. V. 11. P. 1486.
DOI: 10.3390/foods11101486
2. *Kemp M.C.* //2007 Joint 32nd International Conference on Infrared and Millimeter Waves and the 15th International Conference on Terahertz Electronics. 2007. P. 647–648.
DOI: 10.1109/ICIMW.2007.4516664
3. *Chen X., Weber I., Harrison R.W.* //The J. of Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 12073.
DOI: 10.1021/jp802795a
4. *George P., Witonsky R.J., Trachtman M. et al.* // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*. 1970. V. 223. P. 1.
DOI: 10.1016/0005-2728(70)90126-X
5. *Sokolov A.P., Roh J.H., Mamontov E., García Sakai V.* // *Chemical Physics*. 2008. V. 345. P. 212.
DOI: 10.1016/j.chemphys.2007.07.013
6. *Burgos-Cara A., Putnis C.V., Rodriguez-Navarro C., Ruiz-Agudo E.* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2016. V. 179. P. 110.
DOI: 10.1016/j.gca.2016.02.008
7. *Sun Y., Zhong J., Zhang C. et al.* // *J. of Biomedical Optics*. 2015. V. 20. P. 037006.
DOI: 10.1117/1.JBO.20.3.037006
8. *Zapanta M.J., Postelmans A., Saeys W.* // *Terahertz Photonics II. – SPIE*, 2022. V. 12134. P. 66.
DOI: 10.1117/12.2620986
9. *Collins M.D., Hummer G., Quillin M.L. et al.* // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2005. V. 102. P. 16668.
DOI: 10.1073/pnas.0508224102
10. *Zhong D., Pal S.K., Zhang D. et al.* // *Ibid.* 2002. V. 99. P. 13.
DOI: 10.1073/pnas.012582399
11. *Shiraga K., Adachi A., Nakamura M. et al.* // *The J. of Chem. Phys.* 2017. V. 146.
DOI: 10.1063/1.4978232
12. *Shiraga K., Ogawa Y., Kondo N. et al.* // *Food Chemistry*. 2013. V. 140. P. 315.
DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.02.066
13. *Penkov N., Yashin V., Fesenko E. et al.* // *Applied spectroscopy*. 2018. V. 72. P. 257.
DOI: 10.1177/0003702817735551
14. *Heugen U., Schwaab G., Bründermann E. et al.* // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2006. V. 103. P. 12301.
DOI: 10.1073/pnas.0604897103
15. *Bunkin N.F., Shkirin A.V., Ninham B.W. et al.* // *ACS omega*. 2020. V. 5. P. 14689.
DOI: 10.1021/acsomega.0c01444
16. *Penkov N., Penkova N.* // *Frontiers in Physics*. 2020. V. 8. P. 624779.
DOI: 10.3389/fphy.2020.624779
17. *Slatinskaya O.V., Pyrkov Yu. N., Filatova S.A. et al.* // *Ibid.* 2021. V. 9. P. 641110.
DOI: 10.3389/fphy.2021.641110
18. *Gudkov S.V., Penkov N.V., Baimler I.V. et al.* // *Intern. J. of Molecular Sciences*. 2020. V. 21. P. 8033.
DOI: 10.3390/ijms21218033
19. *Rey L.* // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2003. V. 323. P. 67.
DOI: 10.1016/S0378-4371(03)00047-5
20. *Penkov N.V.* // *Physics of Wave Phenomena*. 2019. V. 27. P. 128.
DOI: 10.3103/S1541308X19020079
21. *Penkov N.V.* // *Ibid.* 2020. V. 28. P. 135.
DOI: 10.3103/S1541308X20020132
22. *Penkov N.V.* // *Pharmaceutics*. 2021. V. 13. P. 1864.
DOI: 10.3390/pharmaceutics13111864
23. *Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Kiseleva Yu. V., Konovalov A.I.* // *Dokl. Phys. Chem.* 2015. V. 462. P. 110–114.
DOI: 10.1134/S0012501615050048
24. *Sarimov R.M., Simakin A.V., Matveeva T.A. et al.* // *Applied Sciences*. 2021. V. 11. P. 11466.
DOI: 10.3390/app112311466
25. *Chikramane P.S., Kalita D., Suresh A.K. et al.* // *Langmuir*. 2012. V. 28. P. 15864–15875.
DOI: 10.1021/la303477s
26. *Europea. U.* // *Official J. of the European Union. L* 2004. V. 136. P. 34.
27. *Vrazhnov D., Knyazkova A., Konnikova M. et al.* // *Applied Sciences*. 2022. V. 12. P. 10533.
DOI: 10.3390/app122010533
28. *Cherkasova O.P., Nazarov M.M., Konnikova M., Shkurinov A.P.* // *J. of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*. 2020. V. 41. P. 1057.
DOI: 10.1007/s10762-020-00684-4
29. *Shiraga K., Suzuki T., Kondo N. et al.* // *Carbohydrate research*. 2015. V. 406. P. 46–54.
DOI: 10.1016/j.carres.2015.01.002
30. *Shiraga K., Suzuki T., Kondo N. et al.* // *The J. of Chemical Physics*. 2015. V. 142.
DOI: 10.1063/1.4922482
31. *Ribeiro A.C. F., Ortona O., Simões S.M. N. et al.* // *J. of Chemical & Engineering Data*. 2006. V. 51. P. 1836.
DOI: 10.1021/je0602061
32. *Leitner D.M., Gruebele M., Havenith M.* // *HFSP Journal*. 2008. V. 2. P. 314.
DOI: 10.2976/1.2976661

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.124

НЕНУКЛОННЫЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЯДЕРНОЙ
МАТЕРИИ И e^- -КАТАЛИЗ КАК КВАРК-КУМУЛЯТИВНЫЙ
МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРОВАНИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЯДЕРНО-
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ: ФЕНОМЕНОЛОГИЯ

© 2024 г. С. Ф. Тимашев

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

e-mail: serget@mail.ru

Поступила в редакцию 31.08.2023 г.

После доработки 12.09.2023 г.

Принята к публикации 15.09.2023 г.

Показано, что механизм инициирования низкоэнергетических ядерно-химических процессов в условиях низкотемпературной неравновесной дейтерий и протий содержащей плазмы тлеющего разряда подобен ранее исследованному кумулятивному механизму инициирования ядерных процессов при столкновении релятивистских частиц (протонов) с атомными ядрами мишени и образованием высокоэнергетических продуктов, энергия которых может значительно выходить за пределы кинематически разрешенной области в импульсном пространстве для двухчастичных «ядро – ядро мишени» столкновений. Кумулятивный эффект в этом случае обусловлен инициированием в ядерной материи ненуклонных метастабильных возбуждений с образованием группы кварков в разных нуклонов ядра. В случае низкоэнергетических ядерно-химических процессов инициирование кварк-кумулятивных процессов в ядерной материи осуществляется при взаимодействии с ядрами электронов высоких, но по химическим масштабам, кинетических энергий E_e , при $E_e \sim 3-5$ эВ. Именно с возникающими при таких столкновениях метастабильными возбуждениями ядерной материи, содержащей тройку «свободных» кварков, могут быть связаны, как показали проведенные эксперименты и имеющиеся литературные данные, кварк-кумулятивные эффекты инициирования радиоактивных α - и β -распадов радиоактивных элементов при лазерной абляции металлов в водных средах, содержащих такие элементы, а также феномен искусственной радиоактивности исходно нерадиоактивных изотопов в катодах при тлеющем разряде при воздействии на катоды потоков низкотемпературной неравновесной дейтерий- и протий-содержащей плазмы.

Ключевые слова: ядерно-химические процессы в условиях низкотемпературной плазмы, ненуклонные метастабильные возбуждения в ядерной материи, кварк-кумулятивные эффекты, инициированный распад радиоактивных элементов, искусственная радиоактивность при тлеющем разряде

DOI: 10.31857/S0044453724060149, EDN: PXFFNP

ВВЕДЕНИЕ

Первые указания на существование в атомных ядрах ненуклонных степеней свободы, которые в настоящее время ассоциируются с кварками, были получены в 1957 году, когда в Дубне, на протонном пучке с энергией 660 МэВ Г.А. Лексиним с сотр. при исследовании упругого рассеяния протонов на дейтронах с большими передачами импульса был зарегистрирован неожиданно большой выход протонов в заднюю полусферу, а группой М.Г. Мещерякова при облучении легких ядер протонами с энергией 675 МэВ – необычно большой выход дейтронов в направлении «вперед» [1–3]. При этом в работе [1] отмечалось, что «вылет

быстрых фрагментов из ядер, видимо, можно рассматривать как результат квазиупругих взаимодействий налетающего нуклона с сильно связанной в момент соударения группой нуклонов в ядре». Для объяснения наблюдаемых эффектов в том же, 1957 году Д.И. Блохинцевым [4] была выдвинута гипотеза о существовании в ядре флуктуаций плотности ядерной материи, получивших впоследствии наименование «флуктонов».

В развитие этих представлений А.М. Балдиным [5] была предложена гипотеза о кумулятивной природе образования флуктуаций плотности ядерной материи, согласно которой частицам, образующимся при столкновении релятивистского

ядра с мишенью, может передаваться энергия, значительно превосходящая энергию, приходящуюся на один нуклон налетающего ядра, хотя, согласно кинематике, передача такой энергии запрещена законами сохранения энергии и импульса при свободных столкновениях «частица–частица». Такой характер столкновений возможен, если налетающая релятивистская частица (протон, в рассматриваемых примерах) взаимодействует эффективно более, чем с одним нуклоном ядра-мишени, и рассматриваемый эффект представляется как следствие ненуклонных, «партон-кварковых» взаимодействий, реализующихся на больших внутриядерных расстояниях по сравнению с размерами нуклона. Поэтому, согласно [5], изучение такого кварк-кумулятивного эффекта может внести ясность в вопрос о взаимодействии кварков на больших расстояниях, что очень важно для понимания «кваркового плена». Следует указать, что последующие экспериментальные исследования кумулятивного эффекта, которые были выполнены в Дубне в группе В. С. Ставинского [3], стали основанием для принятия гипотезы Балдина. Поэтому в настоящее время кварк-кумулятивный эффект Балдина в ядерной материи при столкновениях релятивистских ядер с мишенью представляется как результат «двухчастичного» механизма происходящих столкновений с инициированием ненуклонных метастабильных возбуждений, связанных с «обобществлением» кварков, принадлежащих группе нуклонов. Именно вследствие такого характера столкновений продуцируются аномально высокоэнергетические продукты, энергия которых может значительно выходить за пределы кинематически разрешенной области в импульсном пространстве для двухчастичных «ядро – ядро мишени» столкновений.

Однако результаты исследований в последнее десятилетие т.н. «низкоэнергетических ядерных реакций» (Low Energy Nuclear Reactions – LENR [6–11]) или (другое определение) «ядерно-химических процессов» [12–17], которые охватывают широкий круг ядерных процессов – инициирование α - и β -радиоактивных распадов, процессы ядерного синтеза и трансмутации ядер, инициирование искусственной радиоактивности, дают основания для переосмысливания и расширения такого взгляда на кумулятивные явления в ядерной материи как феномена, связанного только с релятивистскими энергиями сталкивающихся ядер. Действительно, энергия инициирования таких процессов оказывается на 6 порядков меньшей характерных энергий (\sim МэВ), которые обычно необходимы для преодоления исходными частицами (протонами, α -частицами, другими ядрами) кулоновских энергетических барьеров и осуществления ядерных процессов при взаимодействии падающих частиц с атомными ядрами

исследуемых мишеней. Более того, «низкоэнергетические» ядерные реакции практически не сопровождаются характерными для «нормальных» ядерных превращений ионизирующими излучениями и испусканием нейтронов, что обычно требует использования специальной защиты при проведении исследований. Оба указанных фактора вызывают настороженно-критическое, если выразиться предельно мягко, отношение части специалистов к результатам таких исследований, хотя соответствующие статьи в последние несколько лет публикуются и в высокорейтинговых специальных журналах (см., например, [8, 9, 16]).

Возможные механизмы реализации ядерно-химических процессов с пояснением физических причин проявления указанных аномалий в достаточно общем случае инициирования таких процессов – в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы, формируемой при лазерной абляции металлов в водных средах [12–15] и при тлеющем разряде в протий и дейтерий содержащих газовых средах [16, 17], были предложены в указанных работах. Прежде всего, были введены, как оказалось, уже вводимые ранее в ядерную физику А. М. Балдиным [2, 5] представления о возможности образования в ядерной материи ненуклонных метастабильных возбуждений, инициированных взаимодействием с атомами (ионами) низкотемпературной плазмы, правда, не релятивистских частиц (протонов), как у А. М. Балдина, а электронов высоких, но по химическим масштабам, кинетических энергий $E_e \sim 3\text{--}5$ эВ. Именно такие возбуждающие воздействия на электронные подсистемы атомов (ионов) обуславливают взаимодействие электронов внутренних оболочек соответствующих атомов (ионов) с атомными ядрами.

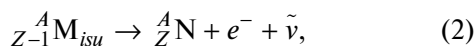
Полагалось, что если исходное ядро ${}^A_Z\text{N}$ (Z и A – порядковый номер и массовое число ядра N соответственно) не претерпевает K -захват, то взаимодействие инициированного электрона с приповерхностной областью ядра приводит к испусканию нейтрино и образованию векторного W^- -бозона, при взаимодействии которого с u -кварком одного из протонов ядерной материи образуется d -кварк, но нейтрон при этом в ядерной материи не образуется из-за дефицита массы для такого изотопа. Поэтому нуклонная структура ядра M , образующегося при таком процессе:



локально нарушена (существуют три «свободных» кварка!), и ядро M оказывается в метастабильном состоянии «внутренней встряски» («inner shake-up» или isu -состояние). Нижний индекс при записи электрона в левой части (1) указывает (high energy) на активируемый характер этой стадии процесса, а нижний индекс в обозначении ядра в правой

части соотношения (1) указывает на его метастабильное состояние.

Последующий релаксационный распад такого ядра (эти ядра будем определять как «*isu*-ядра»):

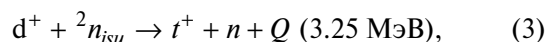


как и реакция (1), определяется слабыми ядерными взаимодействиями. По этой причине общий процесс рассматриваемого инициирования ядра и последующего β -распада ядра в *isu*-состоянии представляет собой неупругое рассеяние электрона на ядре по каналу слабого взаимодействия с испусканием нейтрино-антинейтринной пары. Энергетический порог такого процесса составляет 0.3 эВ [18]. Именно с последней величиной связаны указанные величины E_e кинетической энергии электронов в неравновесной низкотемпературной плазме, достаточные для реализации рассматриваемых в [12–17] ядерно-химических превращений. При повышении кинетической энергии электронов выше указанных значений вероятность инициирования рассматриваемых ядерно-химических процессов уменьшается из-за преимущественных потерь энергии электронов в плазме на процессы ионизации атомов и ионов.

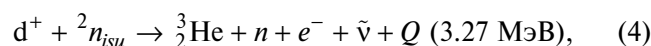
Введение представлений о существовании ненуклонных метастабильных возбуждений в ядерной материи и возможности реализации при этом кварк-кумулятивных механизмов инициирования ядерных процессов является основой для понимания физической сущности ядерно-химических превращений в условиях протий- или дейтерий-содержащей плазмы тлеющего разряда, когда реализуется достаточно мягкий механизм контролируемого воздействия на состояние ядерной материи и ядерные процессы, который может быть определен как « e^- -катализ». В данной статье будет рассмотрено два варианта такого типа каталитических превращений. Первый тип e^- -катализа состоит в непосредственном инициировании кварк-кумуляционных процессов в ядерной материи исходно α - и β -радиоактивных ядер, заряд которых после образования тройки «свободных» кварков уменьшился на единицу. В процессах e^- -катализа 2-го типа активную роль играют простейшие *isu*-ядра, каковыми являются *isu*-нейтрон ${}^1n_{isu}$ и *isu*-динейтрон ${}^2n_{isu}$, которые образуются, согласно (1), при взаимодействии высокоэнергетических электронов с протонами ${}^1_1\text{H}$ или дейтронами ${}^2_1\text{H}$ соответственно. Поскольку для таких нейтральных ядер какие-либо барьеры при взаимодействии с другими ядрами отсутствуют, то прежде всего, возникает вопрос о характерных временах существования указанных *isu*-состояний, чтобы понять, насколько ядра ${}^1n_{isu}$ и ${}^2n_{isu}$, образующиеся в низкотемпературной плазме, могут целенаправленно использоваться в ядерной физике.

Для разрешения этого вопроса ранее был поставлен специальный эксперимент, результаты которого [15] позволили понять, насколько *isu*-состояние ядра ${}^2n_{isu}$ может себя проявить в процессе синтеза трития t^+ при лазерной абляции металлов в тяжелой воде, когда при лазерном воздействии в прилегающей к металлической пластинке области формировалась низкотемпературная неравновесная плазма.

Полагалось, что процесс синтеза трития должен был происходить при взаимодействии ядра трития t^+ с ядром ${}^2n_{isu}$:

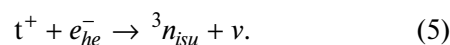


где n – нейтрон. При этом наряду с (3) должен был происходить и процесс:

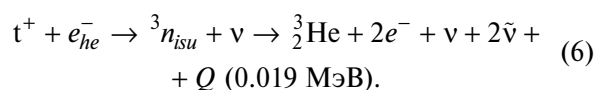


определяемый, как и процесс (3), слабым ядерным взаимодействием.

В работе [15] постулировалась также возможность образования при взаимодействии электронов с ядрами трития t^+ гипотетического *isu*-тринейтрона ${}^3n_{isu}$:



Масса покоя вводимого нейтрального ядра ${}^3n_{isu}$ полагалась равной массе покоя атома трития. Именно через образование ядра ${}^3n_{isu}$ должен был идти обнаруженный в работе [15], наряду с процессом синтеза ядер трития, процесс инициированно-го распада ядер трития в условиях лазерной абляции металлов в водных средах:

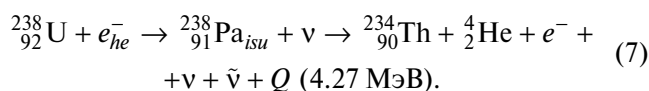


Согласно представленным в работе [15] данным, активность трития в тяжелой воде превышала фоновую активность исходной системы на порядок и на три порядка – при подаче катодного смещения на используемые металлы. При этом всю полученную совокупность результатов можно было понять, полагая, что период $T_{1/2}$ полураспада как ядер ${}^2n_{isu}$, так и ядер ${}^3n_{isu}$ составляет не менее 10 минут. Такие же времена полураспада характерны и для ядер ${}^1n_{isu}$, как это может следовать из последующих экспериментов [16]. Здесь следует отметить, что приводимая величина периода $T_{1/2}$ полураспада ядра ${}^3n_{isu}$ оказывается на много порядков меньше, нежели период полураспада ядра трития ($T_{1/2} = 12.3$ года), что указывает на инициирующий характер распада трития в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы.

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ФАКТОР
В ИНИЦИИРОВАННИИ РАСПАДА
ИСХОДНО РАДИОАКТИВНЫХ
ИЗОТОПОВ: e^- -КАТАЛИЗ 1-ГО ТИПА**

Более всесторонне процесс распада радиоактивных изотопов был рассмотрен в [12, 14, 19]. Полагалось, что образование в процессе (1) метастабильных isu -состояний в ядерной материи приводило к нарушению общей устойчивости ядра ${}_{Z-1}^A M_{isu}$, определяемой радиальной компонентой тензора давления, которое формируется нулевыми колебаниями ЕМ-вакуума [20] и связывается с изменением граничных условий для компонентов вектора напряженности электрического поля ЕМ вакуума на поверхности этого ядра. В качестве показателя неустойчивости образующегося ядра ${}_{Z-1}^A M_{isu}$, определяющего последующую скорость его радиоактивного распада с испусканием дочерних продуктов, рассматривалась абсолютная величина дефицита структурной энергии ΔQ_{NM}^A ($\Delta Q_{NM}^A < 0$) этого ядра, которой не хватает до формирования базового состояния ядерной материи в ядре ${}_{Z-1}^A M$, так что $\Delta Q_{NM}^A = (m_{{}_{Z-1}^A M_{isu}}^A - m_{{}_{Z-1}^A M}^A) c^2$. При этом за массу ядра ${}_{Z-1}^A M_{isu}$ принимается $m_{{}_{Z-1}^A M_{isu}}^A = m_{{}_{Z-1}^A M}^A + m_e$, где $m_{{}_{Z-1}^A M}^A$ – масса ядра ${}_{Z-1}^A M$ и m_e – масса покоя электрона.

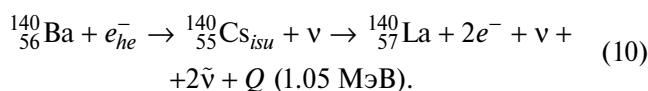
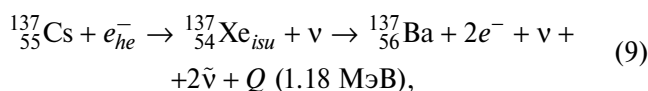
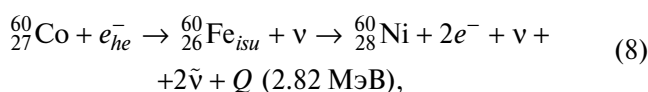
Последнее заключение было сделано на основе результатов работы [12] по инициированию радиоактивного распада изотопа ${}_{92}^{238}U$ при лазерной абляции металлических образцов разной природы в водном растворе уранил-хлорида, когда в прилегающей к поверхности металла паровой среде формируется низкотемпературная неравновесная плазма. При этом полагалось, что воздействия высокоэнергетических по химическим масштабам электронов ($E_e \sim 3-5$ эВ [21]) такой плазмы на электронную подсистему атомов ${}_{92}^{238}U$ обуславливают колебания подсистемы электронов, которая, в соответствии с [20] рассматривается как единая система «повязанных» («запутанных») электронов, формирующаяся при казимировской поляризации электронами ЕМ вакуума. Именно такие вынужденные колебания единой электронной подсистемы атома ${}_{92}^{238}U$ иницируют взаимодействие этой подсистемы с атомным ядром, приводящие к процессу (1) с образованием неустойчивого ядра « isu -протоактиния» и последующему β^- -распаду ядер ${}_{91}^{238}Pa_{isu}$ с образованием ядер тория-234 и гелия-4 как продуктов распада исходного ядра урана-238:



При этом эффективная константа k скорости таких иницируемых распадов ядра ${}_{92}^{238}U$, связанная с периодом полураспада ядра $T_{1/2} = \ln 2/k$, как показано в [12], возросла на 9 порядков, что указывало на реализацию e^- -катализа. Дефицит ΔQ_{UPa}^{238} структурной энергии образующегося ядра isu -протоактиния составляет $\Delta Q_{UPa}^{238} \approx -3.46$ МэВ. В то же время изменения константы k скорости распадов ядра ${}_{92}^{235}U$ (в этом случае $\Delta Q_{UPa}^{235} \approx -1.41$ МэВ) в пределах ошибок практически не фиксировалось.

Неожиданный результат был получен при проведении экспериментов с бериллиевым и с золотым образцами. Оказалось, что наночастицы бериллия, образовавшиеся в растворе после завершения лазерного воздействия в течение часа, проявляли аномально высокую скорость образования ядер тория-234 в течение более 500 дней после завершения лазерной абляции. Для наночастиц золота количественно такой же эффект был выражен слабее. Период полураспада для иницируемых в условиях лазерной абляции ядер ${}_{91}^{238}Pa_{isu}$, продуцирующих торий-234, составлял 2.5 года. Этот феномен естественным образом можно было связать с аккумуляцией в наночастицах бериллия и золота ядер isu -протоактиния в процессе лазерной абляции, длившейся всего в течение часа.

Введенный параметр ΔQ_{NM}^A следует рассматривать как показатель эффективности e^- -катализа в инициировании не только α -распада, но и β -распада радиоактивных ядер с образованием конечных ядер в определенном возбужденном или основном состоянии. Это следует, в частности, из результатов работы [22], где анализировались данные работы [23] по исследованию β^- -активных ядер ${}_{27}^{60}Co$, ${}_{55}^{137}Cs$ и ${}_{56}^{140}Ba$ в условиях их инициирования в концентрированной массе различных типов метаболически активных микроорганизмов. Процессы e^- -катализа для β^- -распадов указанных ядер представлялись следующим образом [22]:



В данных случаях величины дефицита структурной энергии ΔQ_{NM}^A (в дальнейшем для упрощения записи будем опускать верхние и нижние индексы у этой величины, если они очевидны из контекста), которой не хватает ядрам ${}_{26}^{60}Fe_{isu}$, ${}_{54}^{137}Xe_{isu}$ и ${}_{55}^{140}Cs_{isu}$ в «in-shake-up» состоянии до формирования

базового состояния ядерной материи, свойственного дочерним ядрам $^{60}_{26}\text{Fe}$, $^{137}_{54}\text{Xe}$ и $^{140}_{55}\text{Cs}$, составляют -0.237 МэВ, -4.17 МэВ и -6.22 МэВ, соответственно. Можно ожидать, что в наибольшей степени инициирующее воздействие электронов на β^- -распад ядер в низкотемпературной плазме будет проявляться в случаях, когда для формирующихся ядер в *isu*-состоянии «рассогласование» по абсолютной величине дефицита ΔQ структурной энергии наибольшее. Поэтому в рассматриваемых случаях эффект ускорения радиоактивного распада должен был проявляться для ядер $^{137}_{55}\text{Cs}$ и $^{140}_{56}\text{Ba}$, а для ядер $^{60}_{27}\text{Co}$ быть минимальным. Представленные в [23] экспериментальные данные по инициируемому распаду исследуемых β^- -активных ядер $^{137}_{55}\text{Cs}$, $^{140}_{56}\text{Ba}$ и $^{60}_{27}\text{Co}$ вполне соответствуют такому заключению: периоды $T_{1/2}$ полураспада ядер $^{137}_{55}\text{Cs}$ и $^{140}_{56}\text{Ba}$, равные 30.1 лет и 12.8 сут, соответственно, уменьшались до 380 сут и 2.7 сут, тогда как период полураспада $^{60}_{27}\text{Co}$, равный 1925 сут, практически не изменялся.

При этом возникает естественный вопрос: если величина энергетического параметра ΔQ_{NM}^A для исходного радиоактивного ядра положительна, как это имеет место при электронном или К-захвате, насколько активация таких ядер при столкновении с электроном и формирование *isu*-состояния ядерной структуры в таких ядрах также является необходимым условием радиоактивного распада. Положительный ответ на этот вопрос следует из результатов работы [24], в которой была решена загадка 50-летней давности — установлены физические причины аномалий кажущегося снижению фундаментальной константы связи при расчетах вероятностей процессов β -распада, в том числе, и электронного захвата, если ориентироваться на предсказания теоретических расчетов, базирующихся на анализе экспериментальных данных по β -распаду свободных нейтронов. Аномалии выражались в том, что β -распады нестабильных атомов происходили примерно на 25% реже, чем это следовало из указанных теоретических расчетов. В работе [24], где на основе модельных расчетов на мощных суперкомпьютерах с использованием методов квантовой химии и при учете внутриядерных взаимодействий двух, трех и большего числа нуклонов было показано, что в реализующихся посредством слабого ядерного взаимодействия процессах β -распада и электронного захвата одновременно участвуют два нуклона, и при этом в ядерной материи проявляются сильные дальнедействующие корреляции. Фактически, речь идет о реализации в ядерной материи, причем не только при β -распадах, но и в процессах электронного захвата, когда величины $\Delta Q_{NM}^A > 0$, кварк-кумулятивного эффекта Балдина. Так что фактором, определяющим динамику релаксации *isu*-состояния ядерной материи, является величина $|\Delta Q_{NM}^A|$ для α - и β -распадов, когда релаксационная

динамика в соответствии с принципом наименьшего действия ориентирована на формирование дочерних ядер как продуктов распада исходного ядра, и положительная величина ΔQ_{NM}^A для электронного захвата, когда релаксационная динамика ядерной материи ориентирована на завершение формирования нуклонной структуры дочернего ядра. Природа, согласно Аристотелю, действительно, «ничего не делает напрасно и во всех своих проявлениях избирает кратчайший или легчайший путь». Именно в соответствии с этой истиной радиоактивные распады реализуются при достаточно «глубоком» возбуждении ядерной материи, когда в ее релаксационных перестройках участвуют кварки разных нуклонов, так что в полной мере может проявляться фазовый объем ядерной материи и материализуется принцип наименьшего действия.

В работе [14] (см. также [13]) приведены представляемые ниже фейнмановские диаграммы инициированных β^- - и β^+ -распадов, К-захвата, а также инициируемого α -распада, иллюстрирующие динамику инициирования соответствующих распадов. При этом надо иметь в виду, что процессы эти реализуются на пространственных масштабах, превышающих масштабы отдельных нуклонов и, возможно, охватывающих значительную часть объема ядра, конкретно — кварки разных нуклонов. Именно такого типа пространственная динамика соответствует реализации общей идеи Балдина о кварк-кумулятивном механизме концентрирования энергии на отдельных степенях свободы в ядерной материи.

В связи с развиваемыми представлениями об инициировании β^- - и β^+ -распадов, а также α -распада в условиях e^- -катализа возникает естественный вопрос: насколько участие в процессах радиоактивного распада инициирующих электронов изменит хорошо устоявшиеся представления о форме энергетических спектров фиксируемых частиц — непрерывном спектре электронов при β -распаде и дискретном спектре α -частиц при α -распаде? Поскольку в случае инициируемого β^- -распада вся энергия процесса распределяется между двумя электронами, нейтрино и двумя антинейтрино (доля энергии ядер отдачи в этих процессах пренебрежимо мала), а экспериментально фиксируется энергия только одного электрона, то фактически при этом исследуется спектр инклюзивного процесса — энергетический спектр только одной из конечных частиц. В этом случае вся совокупность остальных частиц эффективно учитывается как одна нефиксируемая в эксперименте частица. Поэтому форма энергетического спектра фиксируемого электрона имеет обычный, характерный для спектра β -распада вид. Возможно, именно из-за указанной инклюзивности процесса ни в одном из исследуемых до сих пор β -распадов, насколько это известно автору, не фиксировалась

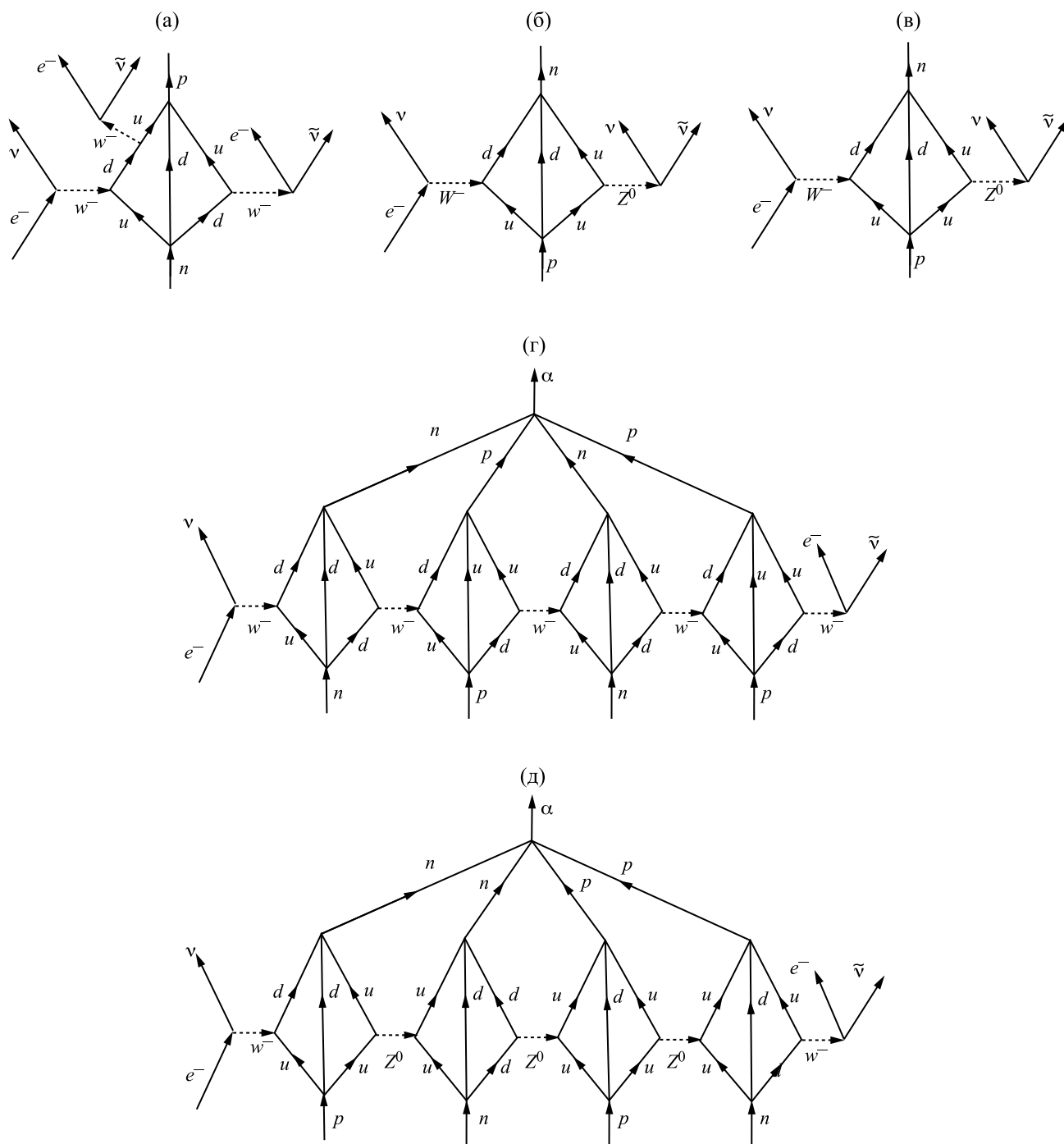


Рис. 1. Фейнмановские диаграммы инициируемого β^- -распада (а), β^+ распада (б), К-захвата (в) и инициируемого α -распада (г, д).

β^- -частица с кинетической энергией, равной энергии распада, в отличие от энергетического спектра фиксируемых при α - распада α -частиц, имеющего вид пика с максимумом при энергии исследуемого процесса. Участие в этом процессе инициирующего электрона может проявляться как некоторый вклад в обычно фиксируемое размытие пика,

а также как повышение исходного электронного фона. Очевидно, что для установления адекватности развиваемых представлений об активизируемом характере процессов β^- -распада необходим анализ этих процессов с фиксацией обоих испускаемых электронов и реализующихся времен задержки между их последовательным испусканием.

При анализе представленных на рис. 1 процессов надо иметь в виду, что слабые ядерные взаимодействия являются не такими уж слабыми, как часто полагается: величина соответствующей безразмерной константы α_F почти на порядок превосходит величину $\alpha_e = 1/137$ постоянной тонкой структуры [20]. Действительно, это следует уже из значения $a_Z = 2^{1/2}\hbar/m_Z c \approx 3.3 \cdot 10^{-16}$ см – характерного размера, связанного с массой промежуточного Z^0 векторного бозона ($m_Z = 91.2$ ГэВ/ $c^2 = 1.62 \cdot 10^{-22}$ г), и величины $G_F = 1.17 \cdot 10^{-5} (\hbar c)^3 / (\text{ГэВ})^2$ – константы Ферми четырех-фермионного взаимодействия. В этом случае, величина квадрата «элементарного заряда слабого ядерного взаимодействия» равна $q_F^2 \equiv G_F / a_Z^2$, так что для безразмерной величины константы α_F слабого взаимодействия получаем:

$$\alpha_F = \frac{q_F^2}{\hbar c} \approx 4.9 \cdot 10^{-2}, \text{ и } \alpha_F / \alpha_e = 6.7.$$

К сожалению, в литературе часто при оценках безразмерной константы слабого ядерного взаимодействия в качестве нормировочной массы, следуя существующей до 80-х годов прошлого века традиции (промежуточные векторные бозоны были открыты в ЦЕРНе в 1983 году), до сих пор используют массу протона, которая почти в 100 раз меньше массы Z^0 векторного бозона. По этой причине величина константы α_F оказывается заниженной почти на 4 порядка величины. И такое незнание существенно затрудняет понимание масштабов всеобщности в проявлениях слабых ядерных взаимодействий.

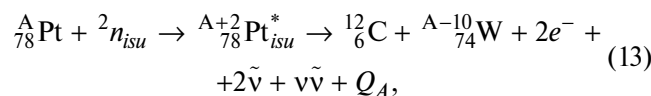
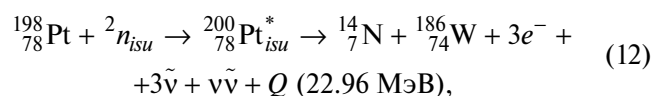
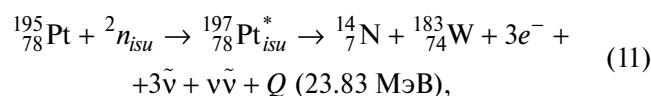
В связи с приводимой оценкой величины безразмерной константы α_F следует сделать еще одно пояснение, связанное с использованием для этой оценки введенной Ферми в 1933 г. константы четырех-фермионного взаимодействия G_F , а не величин, соответствующих трех-частичным вершинным частям с участием открытых полвека спустя промежуточных векторных бозонов. В то же время, для введения характерного размера, на котором разыгрываются процессы, связанные со слабыми ядерными взаимодействиями, что необходимо для определения «заряда» слабого взаимодействия, использовалась масса промежуточного Z^0 векторного бозона. Как полагает автор, применительно к обсуждению процесса β -распада необходимость использования такой эклектики указывает на ключевой момент процесса, состоящий в том, что при взаимодействии векторного W^- бозона с u -кварком одного из протонов ядерной материи одновременно с образованием d -кварка в ядерной материи оказываются еще два кварка – u -кварк и d -кварк. Фактически, при этом речь идет о реализации четырех-фермионного взаимодействия, инициированного векторным бозоном. И это существенно для инициирования «релаксационной» кварк-кумулятивной динамики ядерной материи, при которой, как указывалось выше, реализуется принцип наименьшего действия при формировании

конечных продуктов распада. Так что использование при этом константы G_F вполне оправдано. Полагаем также, что в этом случае проявлению возможных аномалий в кинематике кумулятивных процессов способствует понижение устойчивости поверхности ядра из-за нарушения нуклонной структуры ядерной материи [20].

Помимо e^- -каталитического инициирования процессов радиоактивного распада, который будем определять как « e^- -катализ 1-го типа», рассматриваемые ядерно-химические процессы могут инициироваться в низкотемпературной неравновесной плазме при непосредственном взаимодействии находящихся в плазме ядер с образующимися в плазме нейтральными ядрами $^1n_{isu}$ и $^2n_{isu}$, характерные времена жизни которых достаточно продолжительны (см. выше). Такие процессы будем определять как « e^- -каталитические процессы 2-го типа».

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТРАНСМУТАЦИИ ЯДЕР И ИСКУССТВЕННОЙ РАДИОАКТИВНОСТИ: e^- -КАТАЛИЗ 2-ГО ТИПА

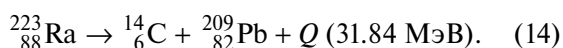
В соответствии с экспериментальными результатами работ [16] и [17], ядра $^1n_{isu}$ и $^2n_{isu}$ при слиянии с исходными ядрами-мишени и образовании при этом «составных» ядер не только привносили в ядерную материю исходных ядер энергию ~ 10 МэВ, но и могли обуславливать образование «составных» ядер как isu -ядер в разбалансированном isu -состоянии с потерей устойчивости. Именно такие неустойчивые «составные» ядра, формирующиеся при воздействии дейтерий содержащей плазмы тлеющего разряда на примесные ядра Pt в Pd-катоде, могли распадаться, как это следует из процессов (18) – (20) в работе [16], с образованием изотопов тяжелых элементов (изотопов вольфрама, в частности) и испусканием N-14 или C-12 в качестве «легких» ядер:



где $A = 190, 192, 194$ и 196 , а величины энергоделения для указанных A при образовании изотопов вольфрама-180, 182, 184 и 186 равны, соответственно, 25.45, 25.09, 24.06 и 22.98 МэВ. Такого типа ядерные реакции с участием исходно

нерадиоактивных изотопов, когда при распаде составного ядра помимо тяжелого изотопа испускаются указанные «тяжелые» легкие ядра, не свойственны процессам инициирования искусственной радиоактивности при облучении мишени протонами и α -частицами. В рамках современных представлений такого типа продукты ядерных столкновений, скорее, должны реализоваться в r -процессах нуклеосинтеза при взрывах сверхновых, при слиянии нейтронных звезд [25–27].

Что же касается т.н. кластерной радиоактивности – явления самопроизвольного испускания ядерных фрагментов (кластеров) массивнее, чем α -частица, то этот феномен впервые был обнаружен в 1984 году [28, 29]. При исследовании α -активности ядер $^{223}_{88}\text{Ra}$ авторы [28] обнаружили, что эти ядра вместо α -частиц иногда (с вероятностью, меньшей почти на 10 порядков) испускают ядра $^{14}_6\text{C}$, так что реализуется «кластерный» распад:



В настоящее время экспериментально обнаружено более 20 ядер от $^{114}_{56}\text{Ba}$ до $^{242}_{96}\text{Cm}$, которые в процессе радиоактивного распада иногда испускают ядра, массивнее α -частицы. Среди испускаемых ядер были зафиксированы $^{14}_6\text{C}$, $^{20}_8\text{O}$, $^{24}_{10}\text{Ne}$, $^{26}_{10}\text{Ne}$, $^{28}_{12}\text{Mg}$, $^{30}_{12}\text{Mg}$, $^{32}_{14}\text{Si}$, и $^{34}_{14}\text{Si}$ [30]. Правда, вероятность таких процессов предельно мала, на 10–17 порядков меньше вероятности испускания α -частицы этими же ядрами.

Поэтому необычность самого феномена инициирования ядерно-химических процессов в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы, да еще при испускании помимо тяжелых изотопов «легких» ядер C-12, N-14, O-16, однозначно связывается с образованием нарушенной *isu*-структуры ядерной материи составных ядер в рассмотренных в [16, 17] ядерных реакциях и последующей реализацией своего рода «кварк-кумулятивных механизмов» происходящих превращений.

Если вернуться к анализу рассмотренных в работах [16, 17] ядерно-химических процессов, инициированных в условиях тлеющего разряда воздействием плазменных потоков на образцы Pd, Ni в [16] и Pb в [17], содержащие примесные элементы, то удивление вызывает жесткая «согласованность» в соотношениях изотопов образующихся в объеме образцов элементов, если ориентироваться при оценках относительного содержания изотопов конкретного элемента на фиксируемые при ICP MS анализе числа импульсов. Здесь наиболее показательным примером образования в образцах Pd и Pb изотопов W, содержание которых в исходном образце Pd вообще фиксировалось на уровне фона. При этом неожиданном явился сам факт близкого соответствия относительных долей образующихся изотопов W известным природным соотношениям этого

элемента, а не долям соответствующих изотопов Pt и Pb, которые согласно представляемыми в [16, 17] ядерно-химическим процессам рассматривались как базовые материнские ядра. Это обстоятельство, равно как и заведомые различия в величинах фазовых объемов (из-за различий в общем числе конечных частиц, образующихся в соответствии со стехиометрией в конкретных ядерных реакциях) для рассматриваемых изотопов W, также могут указывать на выход ядерно-химических процессов за рамки кинематической области, запрещенной законами сохранения энергии-импульса для свободных «частица-частица» столкновений, то есть на специфический характер превращений в таких процессах, который может быть охарактеризован как кварк-кумулятивный.

Здесь следует также иметь в виду, что в формировании дочерних изотопов в исследуемых в [13] и [16] ядерно-химических процессах может играть существенную роль динамика релаксационной перестройки нарушенной нуклонной *isu*-структуры составного ядра, которая сопровождается не процессами испускания гамма-квантов, как это имеет место при протон-нейтронной организации ядерной материи, а в условиях определяющей роли слабых ядерных взаимодействиях – процессами испускания нейтрино-антинейтринных пар, или URCA-процессами Гамова-Шёнберга [31]. Именно поэтому низкоэнергетические ядерно-химические процессы оказываются безопасными для окружения. И именно поэтому и существует жизнь на нашей планете, поскольку процессы низкоэнергетического синтеза и трансмутации химических элементов сопровождают жизнь любого организма [22, 32].

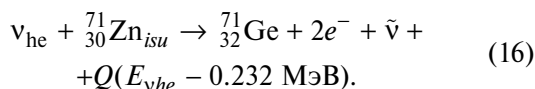
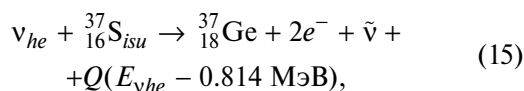
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В связи с введением представлений об иницируемом характере процессов β -распада и электронного захвата возникает ряд дискуссионных вопросов. Один из таких вопросов относится к разрешенной, казалось бы, проблеме – причине дефицита солнечного нейтрино. В термоядерных реакциях на Солнце, когда при горении из четырех атомов водорода образуется атом гелия и выделяется 26.7 МэВ энергии, рождается два нейтрино, которые уносят энергию около 0.6 МэВ (при этом энергетический спектр солнечных нейтрино оказывается довольно протяженным, вплоть до энергий 14 МэВ) [33]. На основе таких данных и известной величины светимости Солнца была получена оценка для потока солнечных нейтрино, падающего на Землю – около 10^{11} частиц/(см² с).

Для регистрации таких потоков обычно используют нейтринные детекторы – хлор-аргоновые и галлий-германиевые. Полагается, что в таких детекторах солнечные нейтрино ν_{he} с достаточно высокой энергией $E_{\nu he}$ взаимодействуют с базовыми

изотопами. В хлор-аргоновых детекторах потоки $\nu_{\nu he}$ при $E_{\nu he} > 0.814$ МэВ взаимодействуют с изотопами $^{37}_{17}\text{Cl}$, которые превращаются в изотопы $^{37}_{18}\text{Ar}$ при испускании электрона e^- и антинейтрино $\bar{\nu}$. В галлий-германиевых детекторах потоки $\nu_{\nu he}$ при $E_{\nu he} > 0.232$ МэВ взаимодействуют с изотопами $^{71}_{31}\text{Ga}$, которые превращаются в изотопы $^{71}_{32}\text{Ge}$ с испусканием e^- и $\bar{\nu}$. Поток нейтрино измеряется в солнечных нейтринных единицах (SNU): такая единица соответствует потоку нейтрино, при котором происходит 10^{-36} реакций в секунду на один выбранный атом. Для галлий-германиевого эксперимента наблюдаемый поток нейтрино составлял около 70 SNU, в то время как теория предсказывала значение в 122 SNU. Для хлор-аргонового эксперимента наблюдаемое значение составляло около 2.5 SNU, то есть лишь около трети теоретического значения 8.0 SNU.

Но если иметь в виду результаты представляемой работы, именно дефицит т.н. «измеряемых» по используемым методикам «потоков нейтрино» и должен фиксироваться. Действительно, в соответствии с развиваемыми в данной работе представлениями, рассматриваемые ядерные превращения возможны лишь при взаимодействии потоков нейтрино указанных энергий с предварительно активированными в процессах (1) ядрами $^{37}_{17}\text{Cl}$ и $^{71}_{31}\text{Ga}$, т.е. конкретно, с ядрами $^{37}_{16}\text{S}_{isu}$ и $^{71}_{30}\text{Zn}_{isu}$:



Но при этом возникает естественный вопрос, какова доля таких активированных isu -ядер находится, соответственно, в массивах используемого в хлор-аргоновых детекторах тетрахлорэтилена, а в галлий-германиевых детекторах – галлия. Очевидно, что доля эта зависит от конкретного радиационного фона в месте нахождения детектора и может быть целенаправленно увеличена. Не исключено, что при решении комплекса возникающих вопросов придется пересмотреть используемые значения для сечения ядерных процессов, инициируемых нейтрино. Укажем также, что возникающие в последнее время проблемы с неопределенностью поперечного сечения поглощения нейтрино галлием в установках для детектирования солнечного нейтрино [34], возможно, имеют отношение к обсуждаемому вопросу. Полагаем, что более широкое обсуждение совокупности поднимаемых вопросов может привнести и большую физическую ясность в существующее решение проблемы дефицита солнечного нейтрино за счет вклада в общий нейтринный поток от нейтрино двух других типов

(мюонного и тау-нейтрино), которые ненаблюдаемы в нейтринных детекторах описанного типа для электронных нейтрино, хотя все три типа нейтрино могут превращаться друг в друга («осцилляции нейтрино»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лексин Г.А.* // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. № 3. С. 445.
2. *Ефремов А.В.* // ЭЧАЯ. 1982. Т. 13. Вып. 3. С. 613.
3. *Ставинский В.С.* // ЭЧАЯ. 1979. Т. 10. № 5. С. 949.
4. *Блохинцев Д.И.* // ЖЭТФ. 1957. Т. 33. № 5(11). С. 1295.
5. *Балдин А.М.* Физика релятивистских ядер / ЭЧАЯ. 1977. Т. 8. С. 429.
6. *Fleishmann M., Pons S. and Hawkins M.* // J. Electroanal. Chem. 1989. V. 261. P. 301. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)80006-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)80006-3)
7. *Storms E.* The Explanation of Low Energy Nuclear Reactions: An Examination of the Relationship Between Observation and Explanation. Infinite Energy Press, Gainesville. 2014. ISBN978-1-892925-10-7
8. *Schenkel T., Persaud A., Wang H. et al.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. P. 203302.
9. *Pines V., Pines M., Chait A. et al.* // Phys. Rev. C. 2020. V. 101. P. 044609.
10. *Smith P.J., Hendricks R.C., Steinetz B.M.* // J. of Electroanalytical Chemistry. 2021. V. 882. P. 115024.
11. *Meessen A.* // J. of Modern Physics. 2023. V. 14. P. 1087. <https://www.scirp.org/journal/jmp>
12. *Тимашев С.Ф., Симакин А.В., Шафеев Г.А.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 11. С. 1805. (*Timashev S.F., Simakin A.V., Shafeev A.G.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2014. V. 88. № 11. P. 1980.)
13. *Timashev S.* // Phys. Science International J. 2017. V. 15(2). P. 1. <http://www.sciencedomain.org/issue/2727>. (Тимашев С.Ф. // РЭНСИТ. 2017. Т. 9. № 1. С. 37–51, [http://rensit.ru/vypuski/article/200/9\(1\)37-51.pdf](http://rensit.ru/vypuski/article/200/9(1)37-51.pdf).)
14. *Timashev S.* // RENSIT. 2017. V. 9. № 1. P. 37.
15. *Barmina E.V., Timashev S.F., Shafeev G.A.* // J. of Physics: Conference Series. 2016. V. 688. 012106. (8th International Conference on Inertial Fusion Sciences and Applications (IFSA 2013) IOP Publishing <http://arxiv.org/abs/1306.0830> [physics.gen-ph])
16. *Тимашев С.Ф., Савватимова И.Б., Потешин С.С., и др.* // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2022. Т. 53. Вып. 1. С. 110. (*Timashev S.F., Savvatimova I.B., Poteshin S.S. et al.* // Physics of Particles and Nuclei Letters. 2022. V. 19. № 1. P. 59).
17. *Тимашев С.Ф., Савватимова И.Б., Потешин С.С., и др.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 7. С. 915. (*Timashev S.F., Savvatimova I.B., Poteshin S.S.*

- et al.* // Rus. J. of Phys.Chem. A. 2023. V. 97. № 7. P 1345.)
18. *Thomas S.A., Abdalla F.D., Lahav O.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. N3. P. 031301.
19. *Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 11. С. 1810. (*Timashev S.F.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 11. P. 2072. <http://link.springer.com/article/10.1134/S0036024415110199>)
20. *Тимашев С.Ф.* // Там же. 2022. Т. 96. № 8. С. 1093. (*Timashev S.F.* // Ibid. 2022. V. 96. № 8. P. 1615. DOI 10.1134/S0036024422080246 <https://rdocu.be/cUWGM>)
21. *Stafe M., Marcu A., Puscas N.* Pulsed Laser Ablation of Solids. Basics, Theory and Applications. Berlin; Heidelberg: Springer_Verlag, 2014. 233 p.
22. *Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1563. (*Timashev S.F.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 10. P. 2089. <https://doi.org/10.1134/S0036024416100253> <http://link.springer.com/article/10.1134/S0036024416100253>)
23. *Vysotskii V.I., Kornilova A.A.* // Current Science. 2015. V. 108. P. 636.
24. *Gysbers P., Hagen G., Holt J.D. et al.* // Nature Physics. 2019. V. 15. P. 428–431. <https://doi.org/10.1038/s41567-019-0450-7>
25. *Frebel A., Beers T.C.* // Physics Today. 2018. V.71. № 1. P. 30.
26. *Cowan J.J., Sneden C., Lawler J.E. et al.* // Rev. Mod. Phys. 2021. V. 93. P. 15002. (ArXiv: 1901.01410v3 [astro-ph. HE] 1 Feb 2021.)
27. *Фортвов В.Е.* Физика высоких плотностей энергии. М.: Физматлит, 2012. 712 с.
28. *Александров Д.В., Беляцкий А.Ф., Глухов Ю.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. Вып. 4. С. 152.
29. *Rose H.J., Jones G.A.* // Nature. 1984. V. 307. P. 245.
30. *Baum E.M., Knox H.D., Miller T.R.* Nuclides and Isotopes: Chart of the nuclides 16th ed. Knolls Atomic Power Laboratory (Lockheed Martin). 2002.
31. *Lattimer J.M., Pethick C.J., Prakash M., Haensel P.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 2701.
32. *Biberian J.-P.* // J. Condensed Matter. 2019. V. 28. P. 21.
33. *Засов А.В., Постнов К.А.* Общая астрофизика. 2-е изд. испр. и дополн. Фрязино: Век 2, 2011, 576 с.
34. *Elliott S.R., Gavrin V.N., W.C. Haxton W.C. et al.* // Phys. Rev. C2023. V. 108. P. 035502.

УДК 541. 572. 128

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИЧЕСКИ КОНТРОЛИРУЕМОГО КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРА-4-ХЛОР-ТЕТРА-5(5-МЕТИЛ-2-ИЗО-ПРОПИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНА С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

© 2024 г. О. А. Петров^{а, *}, Е. В. Шагалов^а, А. Н. Киселев^б, В. Е. Майзлиш^а, И. Г. Абрамов^с

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

^бИнститут химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

^сЯрославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

*e-mail: poa@isuct.ru

Поступила в редакцию 22.09.2023 г.

После доработки 22.09.2023 г.

Принята к публикации 20.10.2023 г.

Изучено взаимодействие впервые синтезированного тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфеноксифталоцианина с пиридином, 2-метилпиридином, морфолином, пиперидином, н-бутиламином, трет-бутиламином, диэтиламином и триэтиламином в бензоле. Реакция кислотно-основного взаимодействия относится к числу редко наблюдаемых медленных процессов и приводит к образованию кинетически устойчивых комплексов с переносом протонов. Предложено их строение. Показано изменение реакционной способности тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфеноксифталоцианина в зависимости от протонакцепторной способности и пространственного строения азотсодержащего основания.

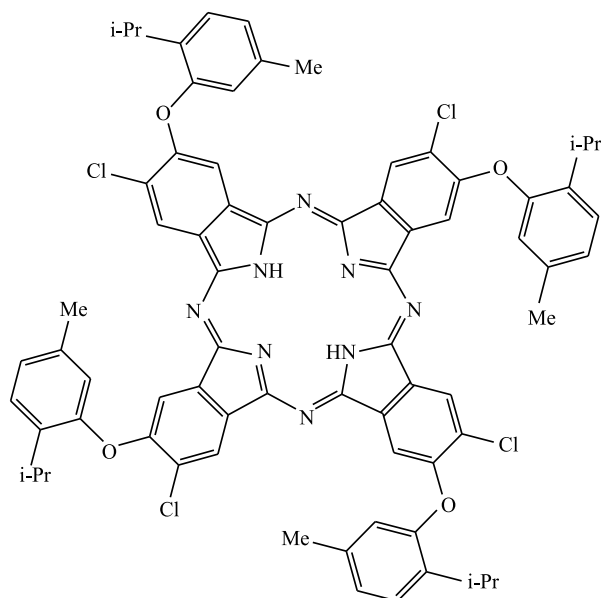
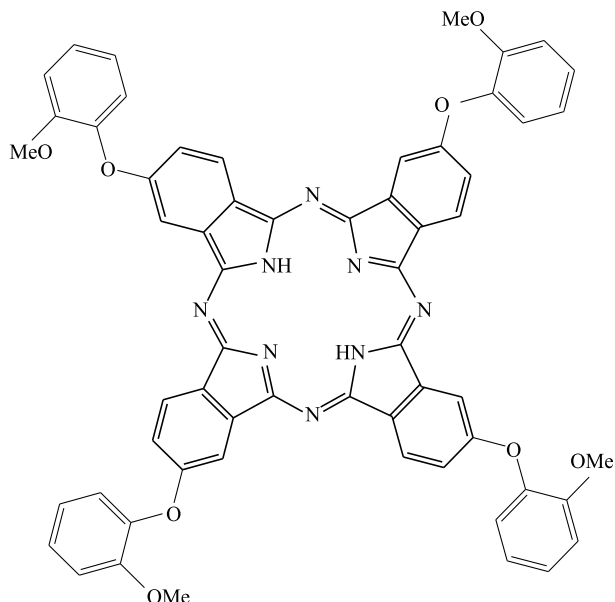
Ключевые слова: тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфеноксифталоцианин, азотсодержащее основание, кислотно-основное взаимодействие, кинетика, комплексы с переносом протонов

DOI: 10.31857/S0044453724060155, **EDN:** PXENJH

Химия макрогетероциклических соединений фталоцианинового ряда является предметом интенсивных исследований вследствие расширяющегося их применения в качестве жидкокристаллических, каталитических и сенсорных материалов, фотосенсибилизаторов синглетного кислорода, материалов для ИК-абсорбентов и др. [1–4]. Разнообразить область практического использования фталоцианинов (H_2Pc) позволяет не только структурная модификация их молекул, но и исследование физико-химических свойств. К числу значимых свойств H_2Pc следует отнести их способность вступать в нехарактерные для родственных соединений (порфиринов, корролов, сапфиринов) кинетически контролируемые кислотно-основные взаимодействия, которые во многом определяют устойчивость π -хромоборной системы макроцикла в протонакцепторных средах [5]. Изучение кислотно-основных взаимодействий позволяет также выявить взаимосвязь между строением молекулы и ее реакционной способностью, что немаловажно для подбора оптимальных условий синтеза металлокомплексов фталоцианинов *in vitro* [6]. Среди многочисленного структурного многообразия H_2Pc особое внимание

уделяется макроциклам, содержащим в бензольных кольцах одновременно два различных заместителя, один из которых придает растворимость в неполярных органических растворителях, а другой оказывает влияние на полярность внутрициклических связей NH. К таким структурам относятся замещенные тетрафеноксифталоцианина, сведения о кислотно-основных взаимодействиях которых немногочисленны [7], а факторы, влияющие на эти процессы, далеки от полной ясности.

В связи с этим в данной работе изучено кислотно-основное взаимодействие (КОВ) тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфеноксифталоцианина с азотсодержащими основаниями (В) в бензоле, а также показано влияние структуры тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфеноксифталоцианина ($H_2PcCl_4(OPh-Me-i-Pr)_4$) и тетра-4(2-метоксифеноксифталоцианина ($H_2Pc(OPh-OCH_3)_4$) на кинетические параметры КОВ. В качестве В были взяты пиридин, 2-метилпиридин, морфолин, пиперидин (Pip), н-бутиламин ($BuNH_2$), трет-бутиламин (Bu^tNH_2), диэтиламин (Et_2NH) и триэтиламин (Et_3N)

(H₂PcCl₄(OPh-Me-i-Pr)₄)(H₂Pc(OPh-OCH₃)₄)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 4-хлор-5(5-метил-2-изо-пропил)фталонитрила проводили по методике [8]. Синтез безметалльного тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфеноксифталоцианина осуществляли по разработанной нами методике. Смесь 4-хлор-5(5-метил-2-изо-пропил)фталонитрила (100 мг) и лития (10 мг) кипятили в течение 2ч в 40 мл пентанола-1. Затем растворитель отгоняли с водяным паром, а полученный осадок темно-зеленого цвета отфильтровывали. При промывании водой литиевый комплекс тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфеноксифталоцианина деметаллировался с образованием свободного лиганда — H₂PcCl₄(OPh-Me-i-Pr)₄. Его сушили при 60–65°C и хроматографировали на силикагеле 40–60мКм (Merch). Элюент — петролейный эфир. R_f=0.8. Выход: 16 мг (63%). Спектр ЯМР¹H (500 МГц, chloroform) δ 9.15–8.74 (m, 2H), 8.70–8.42 (m, 1H), 8.16 (dd, J = 12.3, 7.5 Hz, 2H), 8.03–7.73 (m, 2H), 7.60 (p, J = 9.2, 8.3 Hz, 3H), 7.49–6.88 (m, 10H), 2.78 (d, J = 33.4Hz, 4H), 2.58–2.16 (m, 9H), 2.02–1.05 (m, 21H), 1.05–0.45 (m, 8H); m/z: M = 1245.63 (вычислено M = 1245.13). Электронный спектр поглощения H₂PcCl₄(OPh-Me-i-Pr)₄ в бензоле λ_I = 704 нм (lgε_I = 5.01) и λ_{II} = 668 нм (lgε_{II} = 4.92). Бензол и азотсодержащие основания (ACROS) использовали без дополнительной очистки. Для проведения кинетических измерений в термостатируемую кювету спектрофотометра SHIMADZU-UV-1800 помещали свежеприготовленный раствор H₂PcCl₄(OPh-Me-i-Pr)₄ с постоянной концентрацией в бензоле и добавляли переменные

количества оснований. Скорость кислотно-основного взаимодействия определяли по уменьшению оптической плотности наиболее интенсивной Q_x-полосы при длине волны λ₁ = 704 нм. Минимальное значение оптической плотности в конце реакции указывало на отсутствие в реагирующей системе молекулярной формы H₂PcCl₄(OPh-Me-i-Pr)₄ и свидетельствовало об образовании продукта реакции. Различие в максимумах полос поглощения H₂PcCl₄(OPh-Me-i-Pr)₄ и его комплексов с переносом протонов позволило определить текущую концентрацию H₂PcCl₄(OPh-Me-i-Pr)₄ по формуле:

$$C = C^0 (A_0 - A_\infty) / (A_\tau - A_\infty),$$

где A₀, A_τ, A_∞ — оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_∞), C⁰ и C — начальная и текущая концентрации H₂PcCl₄(OPh-Me-i-Pr)₄. Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому наблюдаемую константу скорости кислотно-основного взаимодействия с н-бутиламином и пиперидином рассчитывали по формуле:

$$k_H = 1 / \tau \ln(C^0 / C).$$

Точность кинетических параметров оценивалась с помощью обычных методов статистики при доверительном интервале 95%. Использование метода Стьюдента позволило определить относительные ошибки в значениях k_H и E_a, которые составили 3.4–3.7 и 5% соответственно.

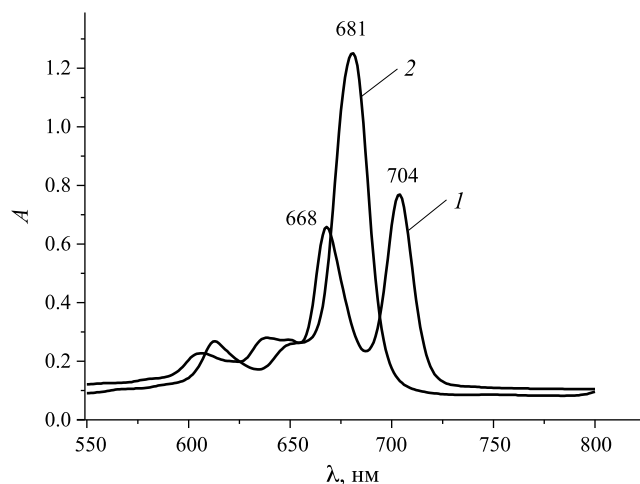


Рис. 1. Электронные спектры поглощения $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ в бензоле (1) и *n*-бутиламине (2) при 298 К.

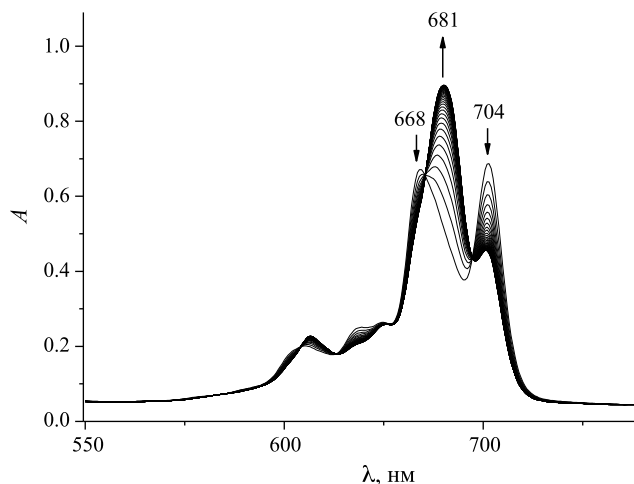


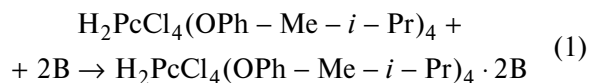
Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ в присутствии *n*-бутиламина в течение 15 мин при 298 К и $C^0_{\text{BuNH}_2} = 2.53$ моль/л в бензоле.

ОБУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные исследования показали, что в среде инертного бензола электронный спектр поглощения (ЭСП) $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ имеет в видимой области две расщепленные Q_x - и Q_y -составляющие Q -полосы с $\lambda_1 = 704$ и $\lambda_{II} = 668$ нм соответственно, что указывает на D_{2h} -симметрию молекулы (рис. 1). В среде протоноакцепторного *n*-бутиламина (пиперидина) расщепление Q -полосы исчезает, а симметрия молекулы повышается от D_{2h} до D_{4h} (рис. 1). Следовательно, $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ в присутствии BuNH_2 (Pip) проявляет свойства двухосновной NH-кислоты, а образующиеся при этом комплексы с переносом протонов не подвергаются деструкции с течением времени. На это указывает характер ЭСП $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ в *n*-бутиламине (пиперидине), который остается без изменений в течение ~ 67 ч при 333 К (рис. 1), в отличие от ЭСП комплексов образованных с участием β -замещенных порфиразинов [9].

Согласно [7], в кинетически устойчивых комплексах $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-OCH}_3)_4$ протоны NH-групп, связанные с атомом азота BuNH_2 (Pip), располагаются над и под плоскостью макроцикла. Кроме этого, атом водорода BuNH_2 (Pip) образует дополнительные водородные связи с двумя пирролеиновыми атомами азота макроцикла за счет их неподеленных электронных пар. Такое пространственное расположение оснований приводит к образованию “седловидной” конформации, в которой два из четырех противоположных внутрициклических атома азота располагаются ниже, а два других выше условной плоскости макроцикла. При этом четыре периферийных метоксифеноксидных заместителя не лежат в плоскости фталоцианинового кольца. Комплексы $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ с BuNH_2 (Pip), скорее всего, имеют аналогичное пространственное строение, как и в случае структурно близкого $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-OCH}_3)_4$.

Кинетические исследования показали, что взаимодействие $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ с *n*-бутиламином и пиперидином наблюдается в интервале концентраций $C^0_{\text{BuNH}_2} = C^0_{\text{Pip}} = 0.5\text{--}5.06$ моль/л в бензоле. При этом не зависимо от природы основания спектрально регистрируется уменьшение интенсивности Q_x - и Q_y -составляющих Q -полосы с λ_1 и λ_{II} соответственно и одновременный рост интенсивности полосы поглощения с $\lambda = 681$ нм (рис. 2,3). Реакция



имеет первый порядок по NH-кислоте (рис. 4) и близкий к единице – по основанию (рис. 5), а кинетическое уравнение имеет вид:

$$-dC_1 / d\tau = kC_1C_B, \quad (2)$$

$$k = k_H / C_B, \quad (3)$$

где k_H и k – наблюдаемая и истинная константы скорости КОВ соответственно; C_1 – концентрация $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$; B – *n*-бутиламин (пиперидин).

Полученные данные указывают на бимолекулярный характер лимитирующей стадии кислотно-основного взаимодействия, а повышение

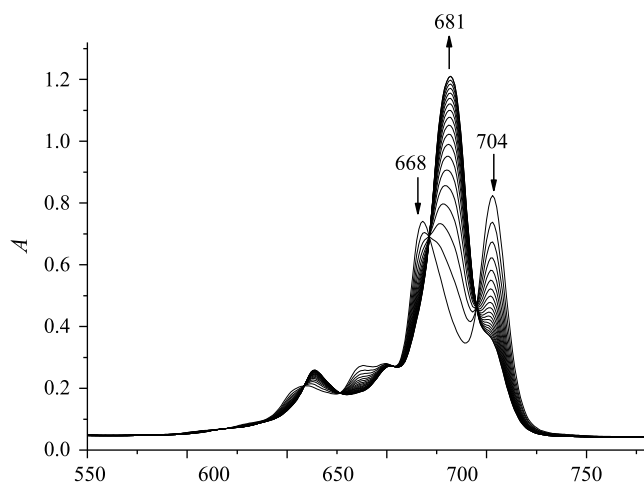


Рис. 3. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ в присутствии пиперидина в течение 19 мин при 298 К и $C_{\text{Pip}}^0 = 2.53$ моль/л в бензоле.

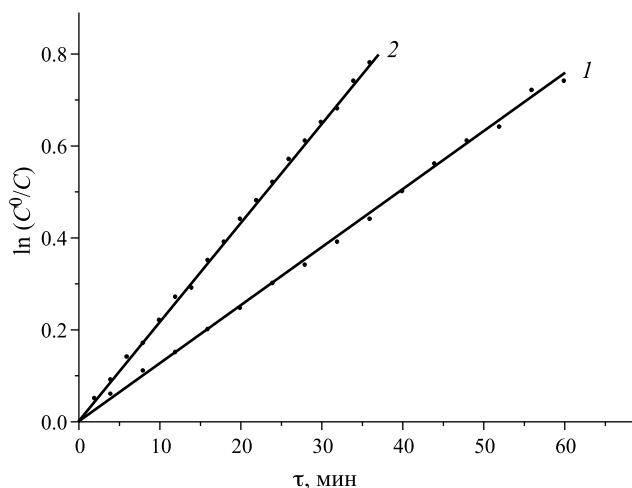


Рис. 4. Зависимости $\ln C^0/C$ от времени реакции $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ с BuNH_2 (1) и Pip (2) в бензоле при $T = 308$ (2) и 318 К (1) и $C_{\text{BuNH}_2}^0 = 1.27$ и $C_{\text{Pip}}^0 = 2.53$ моль/л в бензоле.

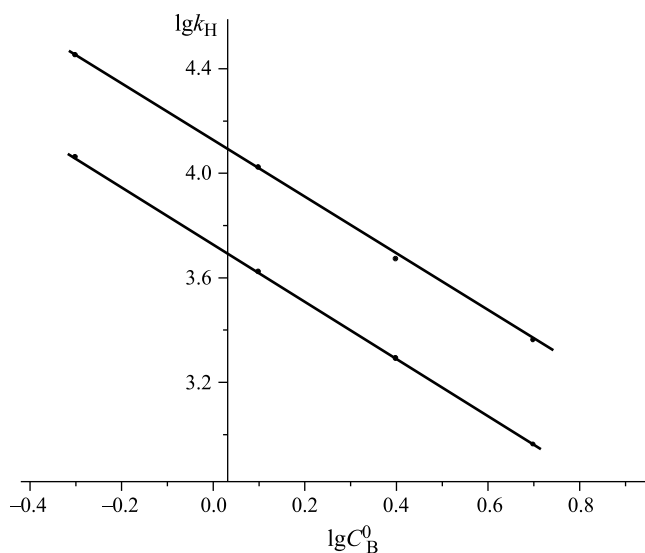
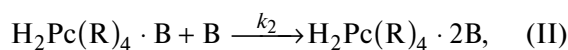
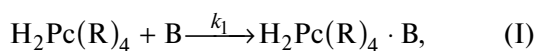


Рис. 5. Зависимости $\lg k_{\text{H}}$ от $\lg C_{\text{B}}^0$ для реакции $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ с BuNH_2 (1) и Pip (2) в бензоле при $T = 298$ (1) и 318 К (2).

симметрии $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ от D_{2h} до D_{4h} (рис. 2,3) свидетельствует о двухстадийном процессе переноса протонов от NH-кислоты к основанию:



где $\text{R} = \text{Cl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$.

Молекула *n*-бутиламина (пиперидина) осуществляет вывод из плоскости макроцикла одного из двух протонов NH-групп с образованием комплекса $\text{H}_2\text{Pc}(\text{R})_4 \cdot \text{B}$. Согласно [10,11], в ходе кислотно-основного взаимодействия (I) симметрия молекулы должна понижаться от D_{2h} до C_{2v} , а в ЭСП должен наблюдаться гипсохромный сдвиг длинноволновой компоненты Q_x , приводящий к уменьшению расщепления Q -полосы. Однако такие спектральные изменения в условиях значительного избытка основания не наблюдаются. Уменьшение концентрации $\text{H}_2\text{Pc}(\text{R})_4$ происходит без появления в реагирующей системе промежуточной спектральной формы – $\text{H}_2\text{Pc}(\text{R})_4 \cdot \text{B}$ (рис. 2,3). Этот факт позволяет полагать, что $k_1 < k_2$. Поскольку скорость кислотно-основного взаимодействия определялась по уменьшению оптической плотности наиболее интенсивной полосы поглощения Q_x ($\lambda_1 = 704$ нм), то $k_1 = k_{\text{H}}$.

Результаты эксперимента показывают (таблица 1), что взаимодействие $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ с основаниями в бензоле характеризуется низкими скоростями и сравнительно высокими значениями E_a процесса, не свойственными для подавляющего большинства относительно простых жидкофазных кислотно-основных систем [12, 13]. Причина этого явления связана с действием стерической составляющей $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$. Ароматическая система, включающая 16-членный порфиразиновый макроцикл (C_8N_8) и аннелированные с ним четыре бензольных кольца, способствует уменьшению конформационной подвижности молекулы. Достаточно высокая жесткость плоской конформации фталоцианинового макроцикла по сравнению с порфириновым [14] обуславливает

Таблица 1. Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ и $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-OCH}_3)_4$ с азотсодержащими основаниями в бензоле, $C^0_{\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4} = C^0_{\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-OCH}_3)_4} = 1.13 \times 10^{-5}$ моль/л

C^0_{B} , моль/л	T , К	$k_{\text{H}} \times 10^5$, с $^{-1}$	$k \times 10^5$, л/(моль с)	E_a , кДж/моль
$\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ <i>n</i> -Бутиламин				
0.50	298	3.50	7.45	30
	308	5.10	10.85	
	318	7.50	15.95	
1.27	298	9.55	7.40	30
	308	14.06	10.90	
	318	20.50	15.90	
2.53	298	21.05	7.57	29
	308	30.47	11.00	
	318	44.30	16.00	
5.06	298	43.45	7.30	28
	308	63.67	10.70	
	318	93.70	15.75	
Пиперидин				
0.50	298	4.56	9.70	25
	308	6.16	13.10	
	318	8.60	18.30	
1.27	298	12.83	9.95	24
	308	17.32	13.43	
	318	23.73	18.40	
2.53	298	26.73	9.65	23
	308	36.34	13.12	
	318	50.55	18.25	
5.06	298	58.48	9.83	24
	308	80.08	13.46	
	318	108.30	18.20	
$\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-OCH}_3)_4$ [7] <i>n</i> -Бутиламин				
5.06	298	5.70	1.56	44
	313	13.40	3.65	
	323	22.55	6.15	
	333	37.50	10.30	
Пиперидин				
5.06	298	14.50	4.00	50
	313	38.50	10.60	
	323	68.00	18.70	
	333	124.00	34.00	

Примечание. Параметры при 298 К для $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ рассчитаны по уравнению Аррениуса.

более сильное пространственное экранирование атомами и π -электронами протонов NH-групп. Это затрудняет благоприятный контакт реакционных центров молекул-партнеров, что находит отражение в кинетических параметрах процесса. При этом электронная составляющая, связанная с увеличением полярности NH-связей $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ за счет электроноакцепторного влияния

четырех атомов хлора и мезо-атомов азота, изменяется несимбатно пространственной и не играет ключевой роли в кислотно-основном взаимодействии.

Дальнейшее изменение кинетических параметров КОВ наблюдается в тех случаях, когда не только протонодонорный, но и протоноакцепторный

центр оказывается стерически экранирован либо разветвленной углеводородной цепью в амине, либо в результате увеличения в нем числа алкильных заместителей. В отличие от *n*-бутиламина ($pK_a^{298} = 10.60$ [15]) близкие по основности трет-бутиламин ($pK_a^{298} = 10.68$ [15]), диэтиламин ($pK_a^{298} = 10.93$ [15]) и триэтиламин ($pK_a^{298} = 10.87$ [15]) не вступают в кислотно-основное взаимодействие с $H_2PcCl_4(OPh-Me-i-Pr)_4$. Его электронный спектр поглощения в среде этих оснований содержит расщепленную *Q*-полосу, как и в бензоле (рис. 1), которая не претерпевает изменений в течение ~ 55 ч при 333 К. Аналогичная спектральная картина сохраняется для $H_2Pc(OPh-OCH_3)_4$ в системе бензол – Bu^1NH_2 (Et_2NH , Et_3N) [7]. В случае циклических оснований максимальные скорости КОВ, судя по значениям k^{298} (таблица 1), наблюдаются для пиперидина ($pK_a^{298} = 11.23$ [15]), имеющего стерически доступный атом азота в составе молекулы, находящейся в “кресловидной” конформации [16]. Замена в пиперидиновом цикле атома углерода на кислород не влияет на пространственное строение амина [17], но приводит к перераспределению электронной плотности и понижению pK_a^{298} на ~ 2.7 единицы. В результате этого кислотно-основное взаимодействие $H_2PcCl_4(OPh-Me-i-Pr)_4$ с морфолином ($pK_a^{298} = 8.50$ [15]) не наблюдается. Пиридин ($pK_a^{298} = 5.23$ [15]) и 2-метилпиридин ($pK_a^{298} = 6.00$ [15]) вследствие их минимально выраженной протонноакцепторной способности также не вступают во взаимодействие с $H_2PcCl_4(OPh-Me-i-Pr)_4$.

Анализ кинетических данных (таблица 1) показывает, что несмотря на структурную близость замещенных тетрафеноксифталоцианина, $H_2PcCl_4(OPh-Me-i-Pr)_4$ в реакции с основаниями в бензоле более активен, чем $H_2Pc(OPh-OCH_3)_4$. В случае с $BuNH_2$ и Pr скорость переноса протонов NH-групп $H_2PcCl_4(OPh-Me-i-Pr)_4$ и $H_2Pc(OPh-OCH_3)_4$, судя по значениям k^{298} , различается в ~ 4.7 и 2.5 раза соответственно на фоне изменения E_a процесса. Этот факт не является неожиданным, если принять во внимание, что четыре замещенных фенокси фрагмента не лежат в плоскости фталоцианинового макроцикла [7], не участвуют с ним в сопряжении, и как следствие, не оказывают заметного влияния на NH-кислотность молекулы. Напротив, влияние атомов хлора на NH-центры передается по индуктивному (–I) эффекту и за счет менее сильного эффекта *p*, π -сопряжения с макроциклом (+M–эффект). Благодаря выраженному –I-эффекту наблюдается рост полярности NH-связей, что находит отражение в значениях k^{298} и E_a процесса. Если атомы хлора располагаются не в бензольных, а в пиррольных кольцах макроцикла, то влияние – I-эффекта значительно усиливается, что способствует существенному увеличению кислотности молекулы. При этом изменяется

механизм переноса протонов от NH-кислоты к основанию, а образующиеся в ходе КОВ комплексы с переносом протонов подвергаются деструкции с течением времени [9].

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что скорость кислотно-основного взаимодействия тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфеноксифталоцианина с основаниями в бензоле будет уменьшаться, если молекулы-партнеры имеют пространственно экранированный кислотный и основной центр и обладают слабовыраженной протоннодонорной и/или протонноакцепторной способностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: Красанд, 2012. 480 с.
2. Ishikawa A., Ohata K., Yasukate M. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2015. V. 19. № 5. P. 1.
3. Gounden D.I., Nombona N., Van Zul W.E. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 420. P. 213359.
4. Ibrahim-Ouali M., Dumur F. // Molecules. 2019. V. 24. № 7. P. 1412.
5. Петров О.А. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 324.
6. Петров О.А. // Изв. АН. сер. хим. 2022. № 4. С. 613.
7. Петров О.А., Максимова А.А., Рассолова А.Е., и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 9. С. 1290.
8. Абрамов И.Г., Баклагин В.Л., Бухалин В.В., и др. // От химии к технологии. 2022. Т. 3. Вып. 4. С. 53.
9. Петров О.А. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 549.
10. Toyota K., Hasegawa J., Nokatsuji H. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 250. № 5–6. P. 437.
11. Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D. // Phthalocyanines: Properties and Applications. N. Y.: VCH Publ. Inc., 1996. V 4. P. 23.
12. Молекулярные взаимодействия / Под. ред. Г. Райтчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. Т. 2. 599с.
13. Базилевский М.В., Венер М.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 1. С. 3.
14. Березин Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Красанд, 2010. 424с.
15. The Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by W.M. Haynes. Boca-Raton, London, N. Y.: Taylor and Francis. 2013. 2668 p.
16. Anet F.A. L., Yavari I. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V.99. P. 2794.
17. Blackburne I.D., Katritzky A.R., Takeuchi Y. // Accounts Chem. Res. 1975. V. 8. P. 300.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ И КОКСОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА НИХ В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА

© 2024 г. Л. М. Величкина^{а, *}, Е. Ю. Герасимов^б, А. В. Восмериков^а

^аИнститут химии нефти СО РАН, Томск, Россия

^бИнститут катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: mps@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 14. 09. 2023 г.

После доработки 14. 09. 2023 г.

Принята к публикации 10. 10. 2023 г.

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения определено состояние модифицирующих железосодержащих добавок (FeSiO_3 , FeC , сферозола) в цеолитных катализаторах и установлена природа углеродных продуктов уплотнения, образующихся на их поверхности в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти. Показано, что частицы модификатора равномерно распределяются на поверхности цеолитного носителя, при этом тип модифицирующей добавки влияет на структуру и локализацию формирующегося на поверхности катализатора кокса. На цеолите, не содержащем железа, и на цеолите с добавкой FeSiO_3 образуются, преимущественно, углеродные нановолокна, а на цеолитах с добавкой FeC и сферозолы формируется слой графитоподобного углерода.

Ключевые слова: электронная микроскопия, пентасил, железосодержащие модифицирующие добавки, бензин, кокс

DOI: 10.31857/S0044453724060167, **EDN:** PXCBFM

Неотъемлемой частью современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности является использование катализаторов на основе цеолитов семейства пентасил (другие названия ZSM-5, MF1), в частности, в процессе получения высокооктановых бензинов [1–5]. При этом особую опасность представляет высокая зависимость отечественных предприятий от поставок современных катализаторов зарубежными компаниями, что представляет серьезную угрозу для экономической безопасности страны [6–10]. В связи с этим, актуальной задачей на сегодняшний день является разработка высокоэффективных отечественных катализаторов.

Постсинтетические кислотные обработки цеолита типа ZSM-5, способствующие образованию кристаллов цеолитного компонента с поверхностью, обедненной атомами алюминия [11, 12], или введение катионов железа в цеолитную матрицу [3, 13, 14] позволяют значительно понизить крекирующую и ароматизирующую активности цеолитсодержащего катализатора и уменьшить скорость его зауглероживания при переработке углеводородного сырья широкого фракционного состава. При этом изучению механизма коксообразования, природы

и распределения углеродных продуктов уплотнения, образующихся на цеолитных катализаторах, уделяется особое внимание [15, 16].

Целью настоящей работы являлось исследование состояния железосодержащих добавок и структуры коксовых отложений, формирующихся на поверхности обработанного кислотой цеолитного катализатора в процессе облагораживания прямогонного бензина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основании установленных нами ранее в работе [11] оптимальных условий постсинтетических кислотных обработок цеолит семейства пентасил с силикатным модулем 40 в H-форме был обработан на водяной бане в течение 2 ч при постоянном перемешивании 1 н водным раствором азотной кислоты («х.ч.») при 60°C. Обработанный цеолит был отфильтрован от раствора азотной кислоты и промыт дистиллированной водой до pH 7, вновь отфильтрован и просушен при 100°C в течение 6 ч, затем прокален при 550°C в течение 5 ч с получением порошкообразного образца HZSM-5.

Таблица 1. Характеристики продуктов, образующихся при превращении прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах после 1 и 15 ч их работы ($T = 400^\circ\text{C}$, $W = 2 \text{ ч}^{-1}$)

Продукты реакции	Катализатор, длительность его работы (ч)							
	HZSM-5		FeSiO ₃ /ZSM-5		FeC/ZSM-5		сферозола/ZSM-5	
	1	15	1	15	1	15	1	15
Состав и выход газообразных продуктов реакции								
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₃	69.8	68.2	69.5	69.9	68.8	65.6	69.4	66.6
Изоалканы C ₄ -C ₅	27.4	27.5	28.1	26.8	27.6	28.8	27.3	28.0
Алкены C ₂ -C ₄	2.8	4.3	2.4	3.3	3.6	5.6	3.3	5.4
Выход газа, %	30.8	23.0	29.7	21.4	33.8	23.2	32.9	25.7
Состав, октановое число и выход жидких продуктов реакции								
<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₂	13.2	13.6	14.0	14.3	10.1	10.4	11.7	11.4
Изоалканы C ₄ -C ₁₀	28.7	30.4	31.0	31.2	28.3	29.7	29.1	29.4
Арены C ₆ -C ₁₂	40.2	35.0	35.0	34.4	44.3	41.8	41.2	38.0
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	16.3	18.9	18.3	18.0	15.7	16.3	16.4	19.2
Алкены C ₄ -C ₁₀	1.6	2.1	1.7	2.1	1.6	1.8	1.6	2.0
Октановое число	92	91	91	91	95	94	94	92
Выход катализата, %	69.2	71.4	70.3	72.2	66.2	70.5	67.1	69.0
Выход твердых продуктов реакции								
Масса кокса, %	0	5.6	0	6.4	0	6.3	0	5.3

Для изучения влияния на свойства цеолита модифицирующих добавок железа, содержащегося в различных химических соединениях, были выбраны порошки FeSiO₃ [17, 18], FeC [19] и сферозола уноса теплоэлектростанции (ТЭЦ), являющаяся отходом производства, которая, благодаря своим текстурным свойствам и химическому составу, может представлять интерес как активный компонент катализатора [20]. Эти соединения выбраны в качестве модифицирующих добавок не только из-за влияния электронных корреляций в 3d-оболочке ионов железа на их электронную структуру и свойства, но и из-за их доступности, простоты получения, невысокой стоимости и отсутствия данных об их возможном использовании в качестве модифицирующих добавок к цеолитным катализаторам нефтепереработки.

Использованные в данной работе порошки FeC и сферозолы не являются индивидуальными соединениями. Порошок FeC представляет смесь инкапсулированного железа, углерода, различных карбидов и пр., а товарная сферозола, являющаяся продуктом уноса Новосибирской ТЭЦ (ТУ 5717-001-11843486-2004), имеет состав (мас. %): 60–75 SiO₂, 15–25 Al₂O₃, 3–5 Fe₂O₃, 1–4 CaO, 0.5–2 MgO, 0.5–2 TiO₂.

Железосодержащие цеолитные катализаторы были получены методом сухого механического

смешения цеолита HZSM-5 с 3 мас. % соответствующего порошка. Смешение порошков проводили в вибромельнице КМ-1 на воздухе в течение 2 ч. Для каталитических испытаний полученные порошковые смеси прессовали в таблетки и измельчали с последующим отбором на ситах фракции 0.5–1.0 мм.

Для определения влияния модифицирования на структуру образующихся на цеолитных катализаторах продуктов уплотнения исходный цеолит HZSM-5 и железосодержащие образцы, полученные на его основе, исследовали в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти следующего состава (мас. %): 40.1 *n*-алканов C₃-C₁₂, 26.8 изоалканов C₄-C₁₀, 7.3 аренов C₆-C₁₂ и 25.8 циклоалканов C₅-C₁₀ с октановым числом 68 пунктов. Процесс проводили непрерывно в течение 15 ч в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора объемом 4 см³ при атмосферном давлении, температуре 400°C и объемной скорости подачи прямогонного бензина (*W*) равной 2 ч⁻¹. Состав исходного прямогонного и полученной высокооктановых бензинов был определен методом газовой хроматографии с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Октановые числа определялись расчетным методом на основе хроматографических данных.

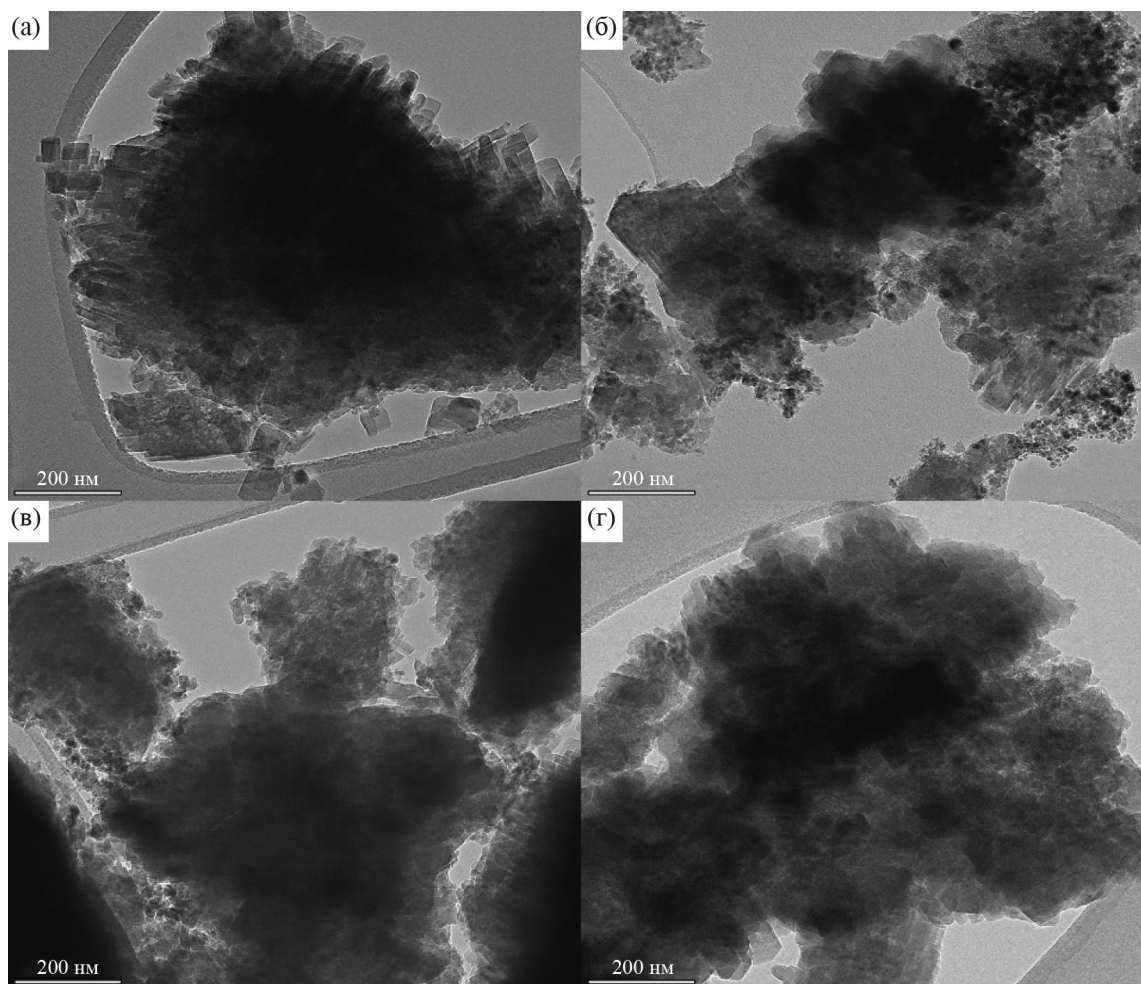


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки катализаторов HZSM-5 (а), FeSiO₃/HZSM-5 (б), FeC/HZSM-5 (в), сферозола/HZSM-5 (г) в исходном состоянии.

Микроструктурные исследования закоксованных цеолитных катализаторов осуществляли с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на электронном микроскопе «ThemisZ» (Thermo Fisher Scientific, USA) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.07 нм. Запись изображений осуществлялась с помощью CCD-матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, США). Для исследований образцы измельчали и помещали в виде суспензий в этаноле на перфорированные углеродные пленки, закрепленные на медных сетках.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице 1 представлены данные по продуктам реакции, полученным через 1 и 15 ч работы цеолитных катализаторов в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти.

В составе газообразных продуктов реакции основную долю составляют *n*-алканы C₁-C₅, более половины из которых приходится на пропан. С увеличением продолжительности работы катализаторов от 1 до 15 ч наблюдается уменьшение выхода образующихся газов и повышение в них доли алкенов C₂-C₄, которые в меньшей степени вступают в дальнейшие превращения из-за частичной дезактивации катализаторов углеродными продуктами уплотнения.

В полученных катализатах представлены все классы углеводородов, но больше всего содержится ароматических углеводородов C₆-C₁₂, концентрация которых заметно уменьшается после 15 ч работы катализаторов. Наибольшую ароматизирующую активность в течение первого часа работы проявляет образец FeC/ZSM-5, а наименьшую — катализатор FeSiO₃/ZSM-5. Если принять за меру каталитической активности содержание в катализате ароматических углеводородов, то на образцах

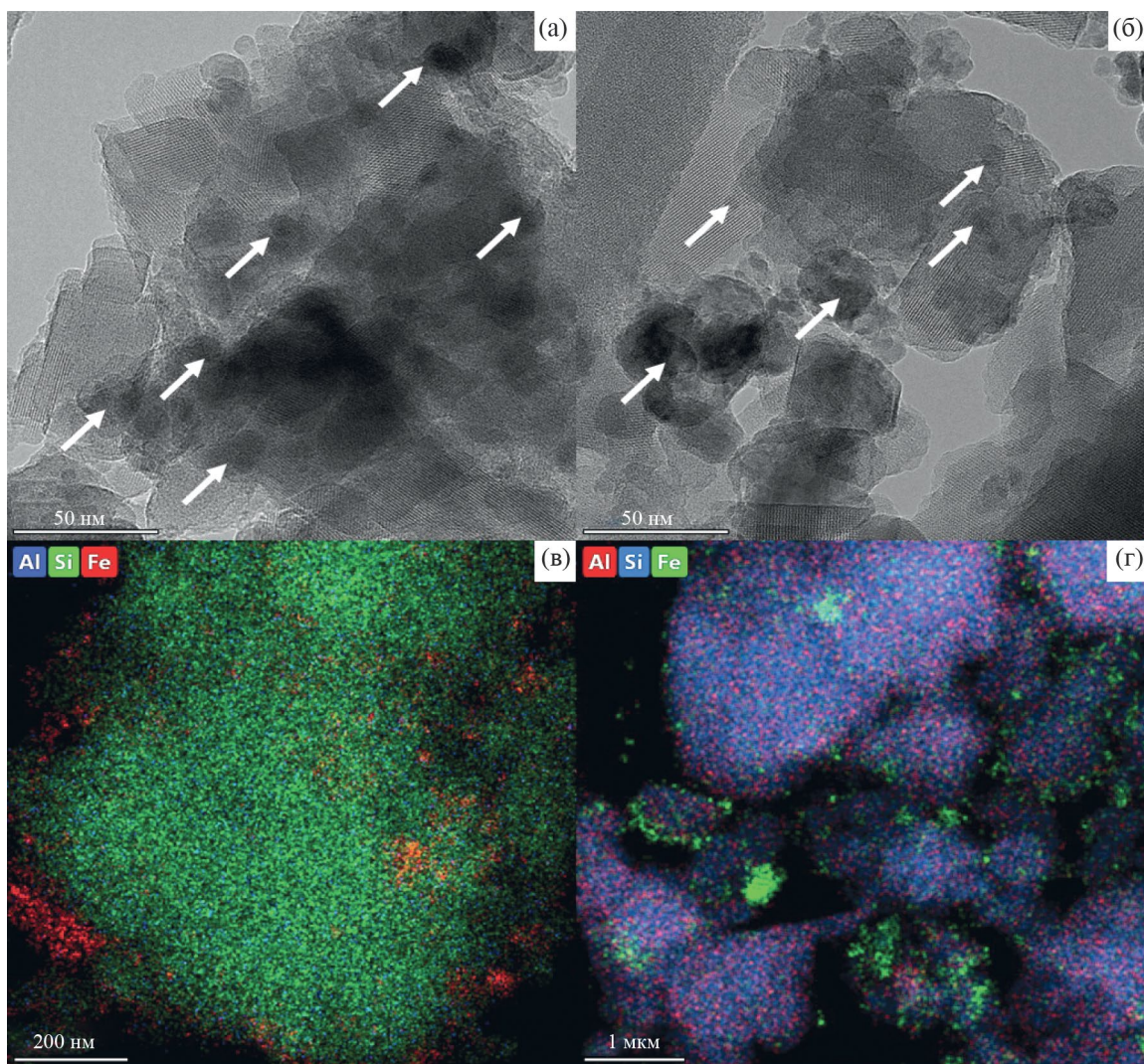


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки катализаторов $\text{FeSiO}_3/\text{HZSM-5}$ (а), $\text{FeC}/\text{HZSM-5}$ (б) и ЭДС-картирование, проведенное для $\text{FeSiO}_3/\text{HZSM-5}$ (в) и $\text{FeC}/\text{HZSM-5}$ (г).

HZSM-5 , $\text{FeSiO}_3/\text{HZSM-5}$, $\text{FeC}/\text{HZSM-5}$ и сферозола/ HZSM-5 их выход за 15 ч работы катализаторов снижается, соответственно, на 13, 2, 6 и 8%. Следовательно, введение железосодержащих добавок в цеолит приводит к более стабильной работе катализаторов.

Добавление FeSiO_3 к цеолиту HZSM-5 практически не повлияло на показатель октанового числа бензина, образующегося при превращении прямогонного бензина на катализаторе в течение 1 ч, а добавление к цеолиту FeC или сферозолы привело к значительному повышению показателя октанового числа образующихся на них бензинов, и несколько уменьшило их выход. После 15 ч работы катализаторов октановые числа полученных на них бензинов либо не изменяются по сравнению с данными, полученными за 1 ч работы (образец $\text{FeSiO}_3/\text{ZSM-5}$), либо незначительно снижаются

вследствие уменьшения концентрации в них ароматических углеводородов.

Количество углеродных продуктов уплотнения, образующихся на железосодержащих цеолитных катализаторах в процессе облагораживания прямогонного бензина, в случае модифицирования сферозолой немного меньше, а в случае использования FeSiO_3 и FeC незначительно больше по сравнению с исходным цеолитом HZSM-5 .

Детальное изучение состояния и размера частиц исходного и модифицированных цеолитов, распределения железосодержащих частиц в катализаторе, состояния модифицирующих добавок проведено методом ПЭМВР. На рис. 1 представлены снимки ПЭМВР морфологии исходных катализаторов до проведения на них процесса облагораживания прямогонного бензина.

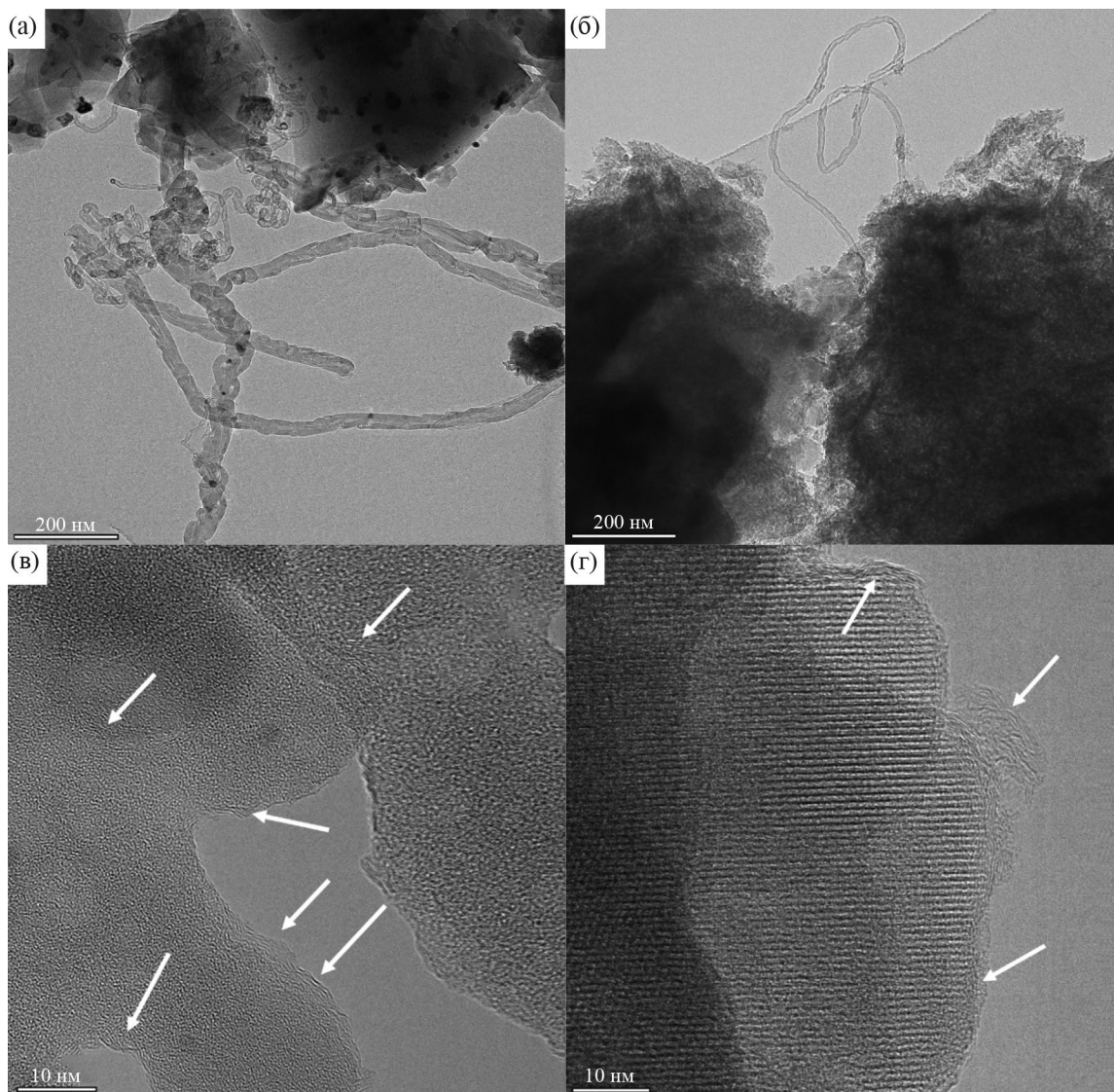


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки катализаторов HZSM-5 (а), $\text{FeSiO}_3/\text{HZSM-5}$ (б), $\text{FeC}/\text{HZSM-5}$ (в), сферозола/HZSM-5 (г), проработавших в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти в течение 15 ч.

Как видно из представленных изображений, частицы цеолита образуют разупорядоченные агломераты микронного размера и состоят из кристаллитов цеолита с размерами 10–50 нм. На поверхности цеолитной фазы наблюдаются частицы нанесенного компонента, видимые на снимках в виде округлых контрастных точек.

Проведенные исследования показали, что активный компонент достаточно равномерно распределен на поверхности цеолитного носителя (рис. 2а, б), частицы FeSiO_3 и FeC показаны стрелками.

Согласно приведенным изображениям, размер частиц варьируется от 5 до 30 нм, что также подтверждается данными ЭДС-картирования соответствующих катализаторов (рис. 2в, г). Сигнал от

Fe наиболее выражен на поверхности цеолитной фазы, что связано с разницей в размерах нанесенного компонента и носителя. Стоит отметить, что данным методом также можно обнаружить агломерации активного компонента, что отчетливо видно из приведенных снимков. На ЭДС-картировании видны не только сигналы от отдельных частиц, но и скопления частиц с размерами 100–300 нм.

На рис. 3 приведены электронные микроснимки зауглероженных цеолитных катализаторов.

Как видно из изображений ПЭМВР, для катализатора HZSM-5 после участия в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти характерно формирование углеродных нановолокон с толщиной от 5 до 50 нм, длина волокон может

достигать нескольких микрон (рис. 3а). Видно, что на самих волокнах присутствуют небольшие частицы катализатора в виде темных округлых частиц с размерами 3–30 нм. Для катализатора $\text{FeSiO}_3/\text{HZSM-5}$ (рис. 3б) также характерно формирование нановолокон, но количество данных структур меньше, чем для исходного образца HZSM-5. При этом необходимо отметить, что на катализаторе $\text{FeSiO}_3/\text{HZSM-5}$ происходит дополнительное формирование на поверхности цеолита слоя аморфизированного углерода. Для катализаторов $\text{FeC}/\text{HZSM-5}$ (рис. 3в) и сферозола/HZSM-5 (рис. 3г) характерно образование слоя графитоподобного углерода на поверхности цеолита (показано стрелками). Толщина покрытия составляет от 1 до 5 слоев углерода для катализатора $\text{FeC}/\text{HZSM-5}$, а в случае образца сферозола/HZSM-5 формируются еще глобулярные структуры с размерами до 10 нм.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что введение железосодержащих добавок в обработанный кислотой цеолит семейства пентасил приводит к более стабильной работе полученных катализаторов в процессе облагораживания прямогонного бензина: за 15 ч работы активность больше всего снизилась для исходного образца HZSM-5, а меньше — для образца $\text{FeSiO}_3/\text{HZSM-5}$.

Частицы цеолита после постсинтетической кислотной обработки образуют разупорядоченные агломераты микронного размера и состоят из кристаллитов с размерами 10–50 нм. Модифицирующие добавки с размерами частиц от 5 до 30 нм достаточно равномерно распределены на поверхности цеолитного носителя, однако присутствуют и агломераты с размерами 100–300 нм.

На количество образующихся на цеолитных катализаторах продуктов уплотнения в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти добавки железосодержащих компонентов влияют незначительно, но изменяют их структуру: на катализаторах HZSM-5 и $\text{FeSiO}_3/\text{HZSM-5}$ происходит формирование, преимущественно, углеродных нановолокон, а на катализаторах $\text{FeC}/\text{HZSM-5}$ и сферозола/HZSM-5 — слоя графитоподобного углерода.

Работа выполнена в рамках государственных заданий Института химии нефти СО РАН и Института катализа СО РАН, финансируемых Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина Р.И., Заикин М.А., Давыдов В.О. // Теорет. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 3. С. 390. <https://doi.org/DOI: 10.31857/S0040357121020056>
2. Мамедов С.Э., Ширинова С.М., Ахмедова Н.Ф. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2022. Т. 30. № 2. С. 186. <https://doi.org/10.15372/KhUR2022372>
3. Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л.А. // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 1. С. 77. <https://doi.org/10.7868/S0040357114010023>
4. Коробицына Л.Л., Травкина О.С., Величина Л.М. и др. // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 3. С. 408. <https://doi.org/10.31857/S002824212203008X>
5. Sharifi K., Halladj R., Royae S.J. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2020. V. 59. P. 188. <https://doi.org/10.1515/rams-2020-0037>
6. Максимов А.Л. // Вестн. Российской академии наук. 2022. Т. 92. № 10. С. 930. <https://doi.org/10.31857/S0869587322100073>
7. Носков А.С. // Там же. 2022. Т. 92. № 10. С. 940. <https://doi.org/10.31857/S0869587322100085>
8. Жданев О.В., Корнев В.В., Рубцов А.С. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 9. С. 1263. <https://doi.org/10.31857/S0044461820090029>
9. Травкина О.С., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И. // Катализ в промышленности. 2021. Т. 21. № 5. С. 197. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2021-5-297-307>
10. Родионова Л.И., Князева Е.Е., Коннов С.В., Иванова И.И. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 3. С. 333. <https://doi.org/10.1134/S0028242119030134>
11. Velichkina L., Barbashin Ya., Vosmerikov A. // Catalysis Research. 2021. V. 1. N4. P. 1. <https://doi.org/10.21926/cr.2104004>
12. Müller M., Harvey G., Prins R. // Microporous Mesoporous Mater. 2000. V. 34. P. 135. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00167-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00167-5)
13. Величина Л.М., Коробицына Л.Л., Узий Б. и др. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 2. С. 138. <https://doi.org/10.7868/S0028242113020123>
14. Радомский В.С., Астапова Е.С., Радомский С.М. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 10. С. 1081. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15100139>
15. Echevsky G.V., Echevskaya O.G. // Химия в интересах устойчивого развития. 2023. Т. 31. № 1. С. 20. <https://doi.org/10.15372/KhUR2023435>
16. Островский Н.М. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 1. С. 61. <https://doi.org/10.31857/S0453881122010063>
17. Чернов Е.Д., Лукоянов А.В., Анисимов В.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2021. Т. 159. № 4. С. 644. <https://doi.org/10.31857/S0044451021040052>
18. Demin A.M., Maksimovskikh A.I., Mekhaev A.V., et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 16. P. 23078.
19. Gertov A.Y., Prokoryev D.A., Mikhalev K.N., et al. // Mater. Today Commun. 2021. V. 27. P. 102382. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102382>
20. Исмагилов З.Р., Шикина Н.В., Журавлева Н.В. и др. // Химия твердого топлива. 2015. № 4. С. 49. <https://doi.org/10.7868/S0023117715040039>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.478

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ,
ЗАКИСИ МЕДИ И МАГНЕТИТА, ВНЕДРЕННЫХ
В НАНОЦЕЛЛЮЛОЗНУЮ МАТРИЦУ

© 2024 г. Е. Г. Чепайкин^{a, *}, С. И. Помогайло^{a, b}, О. П. Ткаченко^c, Е. В. Шувалова^c,
Л. М. Кустов^{c, e}, В. Н. Борщ^a, Е. И. Кнерельман^d, Д. А. Помогайло^e

^aИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

^bВсероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, 125190 Россия

^cИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, 119991 Россия

^dФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

^eМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва 119991 Россия

*e-mail: ehep@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 18.09.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 26.09.2023 г.

Получены нанокompозитные материалы на основе наночастиц палладия, закиси меди и магнетита, внедренных в наноцеллюлозную матрицу с использованием методов осаждения-соосаждения *in situ* и *ex situ* из растворов солей соответствующих металлов. Исследования характеристик полученных композитов методами ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, рентгеновской дифракции, СЭМ и ПЭМ показали, что инкапсулированные наночастицы мало влияют на морфологию и структуру нанофибриллярной целлюлозы. Каталитические свойства нанокompозитов испытаны в гидрировании нитробензола.

Ключевые слова: нанокompозиты, наноцеллюлоза, закись меди, магнетит, палладий

DOI: 10.31857/S0044453724060176, **EDN:** PWYTGМ

Не ослабевает интерес к исследованиям, направленным на создание нанокompозитов на основе наночастиц металлов, стабилизированных полимерами, для применения в качестве катализаторов в различных реакциях органического синтеза [1–9]. Однако, наночастицы металлов и их оксидов нестабильны и легко самоагрегируются, а также способны к коагуляции в реакционных средах [9]. Поэтому необходима оболочка для их стабилизации и защиты. В качестве носителей катализаторов используются материалы различной природы: неорганической, органической и др. Среди биополимеров целлюлоза является самым распространенным природным полимером, получаемым из различных природных источников (древесины, хлопка, водорослей и бактерий), и используется как носитель наночастиц металлов и их оксидов для применения в катализе [2–4, 6–8]. Среди различных производных целлюлозы нанофибриллярная целлюлоза, которую получают из натуральных волокон целлюлозы,

привлекла внимание исследователей всего мира как новый класс возобновляемых углеродных полимеров из-за своих свойств, таких как: контролируемая морфология, химия поверхности, большая площадь удельной поверхности, экологическая устойчивость и относительно низкая стоимость [10–16].

Целью данной работы является получение нанокompозитных материалов на основе наночастиц палладия, оксидов меди и магнетита в матрице нанофибриллярной целлюлозы (NFC), исследование их структуры, а также тестирование их каталитических свойств в реакции гидрирования нитробензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реактивы

При проведении исследований использованы: нанофибриллярная целлюлоза, полученная

в ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина» путем кислотного-окислительной обработки из небеленой технической целлюлозы производства АО «Соликамскбумпром» [17]. Для приготовления использованы следующие реактивы: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («ч.»), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («ч.»), NH_4OH (25% раствор), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ («ч. д. а.»), $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ («ч. д. а.»), PdCl_2 (59.5% Pd).

Методы исследования

Фазовый состав образцов исследован с использованием дифрактометра ДРОН-3М (фильтрованное медное или железное излучение, автоматизированная съемка по точкам с интервалом 0.02° , экспозиция 2 с). База данных PDF – 2 (The Powder Diffraction File, 1997 год).

Инфракрасные спектры образцов, приготовленных в виде таблеток с бромистым калием, получали с помощью ИК-фурье-спектрометра Nicolet-380 (Thermo Scientific, США).

Микроструктура образцов изучена методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемка изображений проведена в режиме регистрации отраженных электронов (композиционный контраст) при ускоряющем напряжении 10 кВ. Морфология образцов исследована с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя [18]. Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [19]. EDS-SEM исследования проведены на приборе Hitachi HT7700.

Приготовление образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}$ ex situ

Для получения композита $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}$ были предварительно синтезированы наночастицы магнетита методом химического соосаждения солей Fe(III) и Fe(II) при мольном соотношении 2:1 в присутствии гидроксида аммония в атмосфере азота. После добавления раствора аммиака в раствор солей Fe^{3+} и Fe^{2+} наблюдали образование черного осадка. Полученные магнитные наночастицы были промыты дистиллированной водой, высушены и идентифицированы. Для приготовления композитных материалов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}$ к суспензии наноцеллюлозы в воде при перемешивании добавляли порошок полученного и охарактеризованного магнетита. Смесь интенсивно перемешивали 2 ч и отфильтровывали. Образовавшийся осадок $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}$ промывали несколько раз деионизированной водой и высушивали.

Приготовление образцов $\text{Cu}_2\text{O}@\text{NFC}$ in situ

Приготовление композиционного материала на основе наночастиц оксидов меди в наноцеллюлоз-

ной матрице ($\text{Cu}_2\text{O}@\text{NFC}$) проведено *in situ* восстановлением ионов меди (II) из сульфата меди гидразинсульфатом непосредственно в заранее приготовленной суспензии наноцеллюлозы в воде. Процесс восстановления проводили в слабощелочной среде, которая была достигнута прибавлением 25%-ного раствора аммиака.

Приготовление образцов $\text{Pd}@\text{NFC}$ in situ

К суспензии (0.18 г в 20 мл воды) наноцеллюлозы добавляли 6 мл 0.008 М раствора PdCl_2 . К полученной светло-коричневой суспензии добавляли 2 мл 0.04 М раствора $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. При этом молярное соотношение $\text{Pd}^{2+}:\text{N}_2\text{H}_4$ составляло 1:2. Затем добавляли раствор аммиака до достижения pH 10, при котором наблюдали образование черной массы. Осадок отфильтровывали и высушивали.

Приготовление нанокompозитов $\text{PdCu}_2\text{O}@\text{NFC}$ in situ

К суспензии (0.18 г в 20 мл воды) наноцеллюлозы добавляли 5 мл 0.1 М раствора сульфата меди(II) и 6 мл 0.008 М раствора хлорида меди(II). Затем вводили 5 мл 0.2 М раствора гидразинсульфата. При этом наблюдали небольшое осветление суспензии, которая по мере прикапывания раствора аммиака до pH 6 стала черной. Осадок отфильтровывали и высушивали.

Каталитические испытания

В качестве объекта исследования был выбран нитробензол. Гидрирование нитробензола проводили под давлением водорода 1.5 МПа в стальном автоклаве с тефлоновым вкладышем объемом 60 см³, снабженным краном-дозатором высокого давления для отбора проб во время реакции. Пробы, отобранные во время реакции, анализировали на хроматографе Кристаллюкс-4000 с пламенно-ионизационным детектором (капиллярная колонка ОРТМА с фазой OV-1, длина 30 м, газ-носитель – азот). Температура испарителя и детектора 240°C, температура термостата 140°C. Объем пробы 1 мкл.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нанофибриллярная целлюлоза (NFC)

По данным СЭМ структура нанофибриллярной целлюлозы (рис. 1а, б) представляет собой перекрывающиеся ленты-волокна длиной от 65 мкм до 130 мкм, толщиной от 11 мкм до 15 мкм.

По результатам измерений, полученных с помощью ПЭМ, данные волокна состоят из мелких округлых бахромчатых клубков диаметром от 6 до 30 нм, а также обрывков нитей длиной от 40 до 60 нм и толщиной до 3–4 нм.

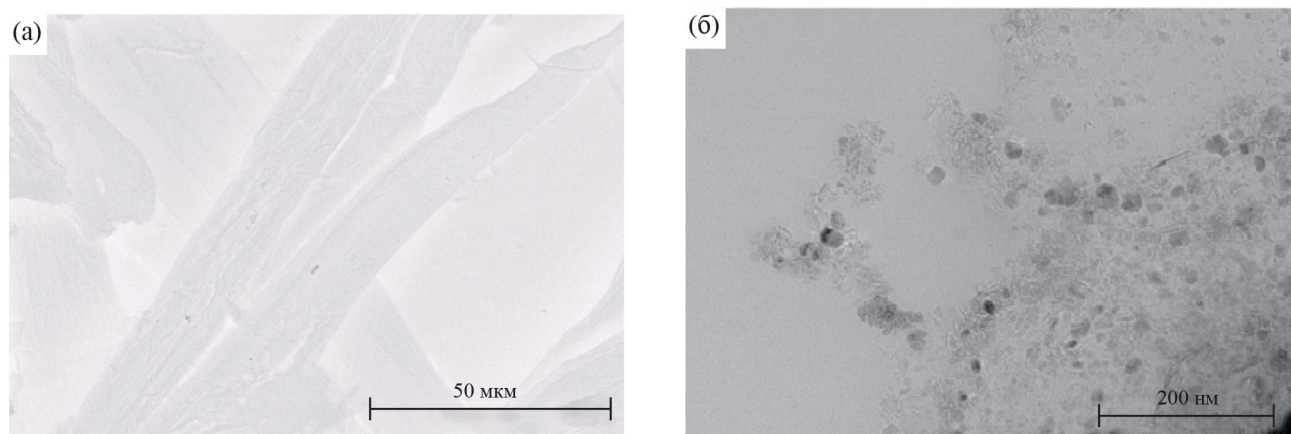


Рис. 1. Микрофотографии нановибрилярной целлюлозы, полученные с помощью СЭМ (а) и ПЭМ (б).

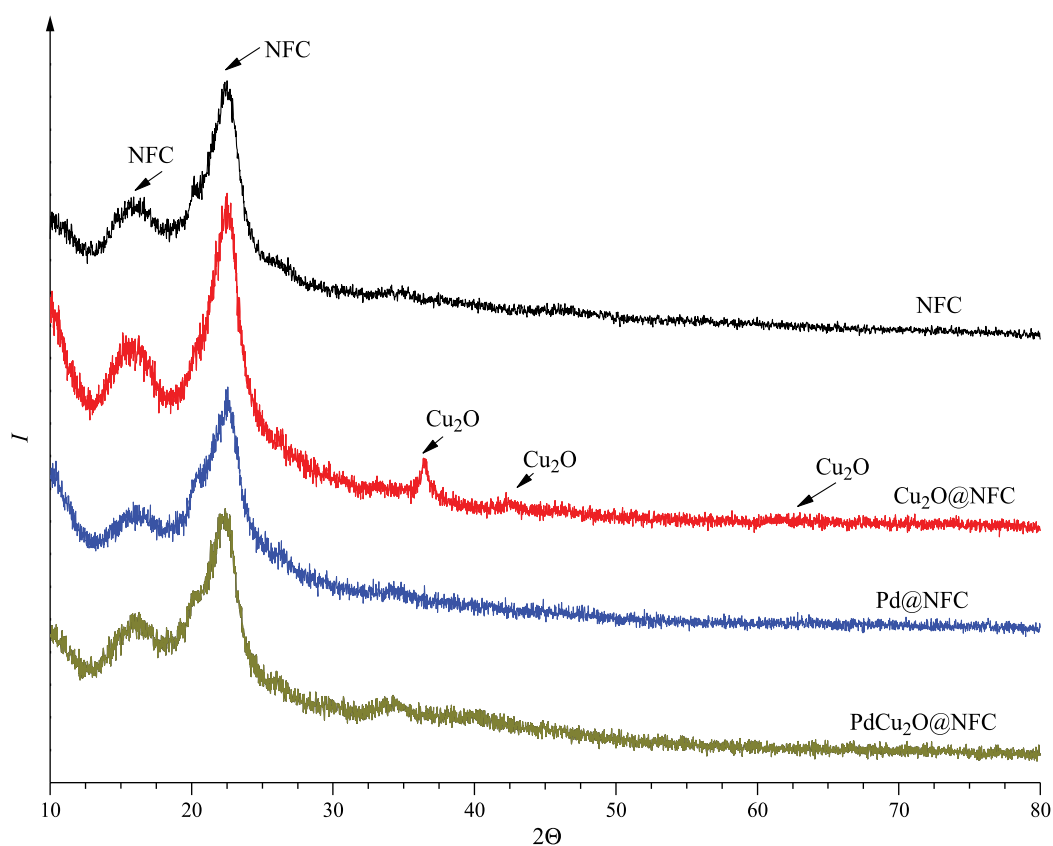


Рис. 2. Дифрактограммы NFC, $\text{Cu}_2\text{O@NFC}$, Pd@NFC , $\text{PdCu}_2\text{O@NFC}$; Θ – угол отражения.

Данные рентгеновской дифракции подтверждают структуру целлюлозы в соответствии с рефлексами в области 2Θ 15.24° и 22.5° , соответствующими кристаллической фазе целлюлозы (рис. 2).

В ИК-спектрах NFC (рис. 3) присутствуют полосы в области $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями гидроксильных

групп, $2900\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ и 1375 см^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям С-Н-связей в метиленовых и метиновых группах целлюлозы. Также присутствуют полосы $1100\text{--}950\text{ см}^{-1}$, характерные для колебаний групп С-О и С-Н гликозидной связи и глюкопиранозного кольца.

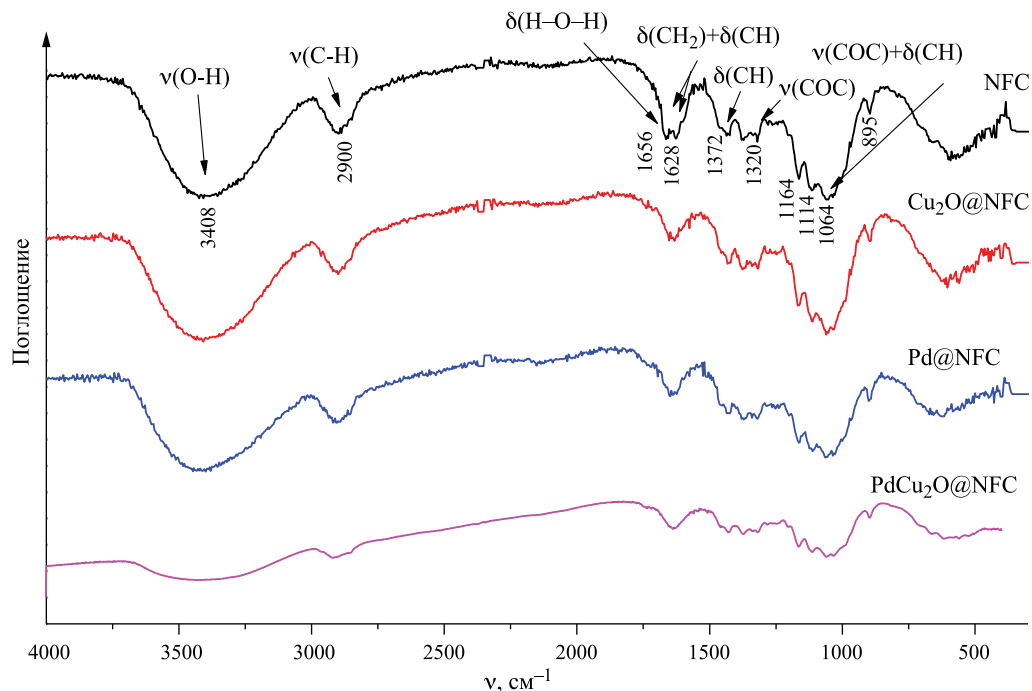


Рис. 3. ИК-спектры образцов: NFC, $\text{Cu}_2\text{O@NFC}$, Pd@NFC, PdCu₂O@NFC; ν – волновое число.

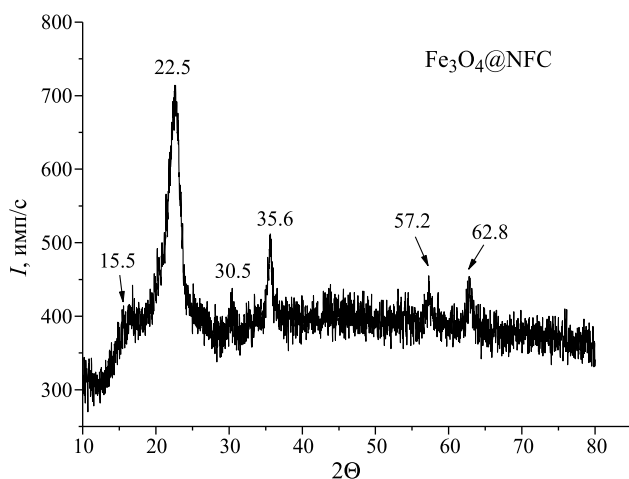


Рис. 4. Дифрактограмма образца $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@NFC}$.

Наноккомпозиты на основе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@NFC}$

Наночастицы магнетита, полученные путем соосаждения из солей хлоридов железа (II) и (III), до введения их в NFC имеют средний размер области когерентного рассеяния 14.9 нм, вычисленный по формуле Дебая-Шеррера. На дифрактограммах наноккомпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@NFC}$ присутствуют рефлексы при $2\theta = 30.5^\circ$, 35.6° , 57.2° , 62.8° , соответствующие магнетиту, и рефлексы при $2\theta = 15.5^\circ$ и 22.5° ,

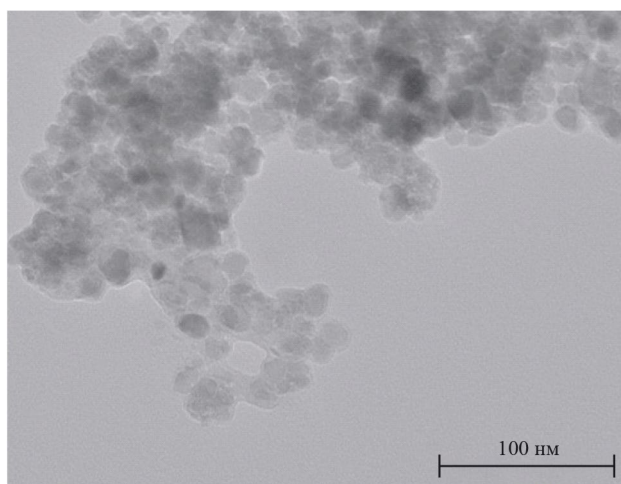


Рис. 5. Микрофотография ПЭМ наноккомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@NFC}$.

соответствующие кристаллической фазе целлюлозы (рис. 4).

Размер области когерентного рассеяния частиц Fe_3O_4 в наноккомпозите $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@NFC}$ составляет 20.5–40 нм. На СЭМ-снимках видны частицы, различающиеся немного по контрастности со средними размерами до 22 нм, что подтверждается микрофотографиями ПЭМ, где видны наночастицы размерами от 13 до 27 нм (рис. 5).

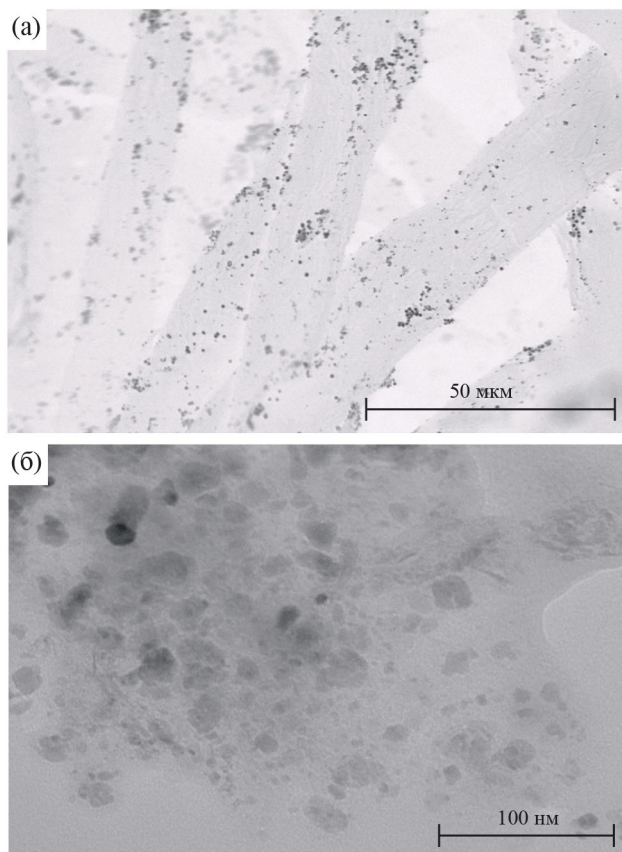


Рис. 6. СЭМ- и ПЭМ микрофотографии Cu₂O@NFC.

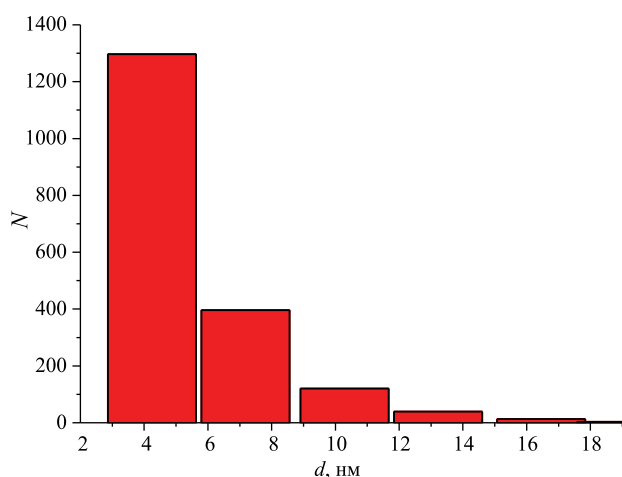


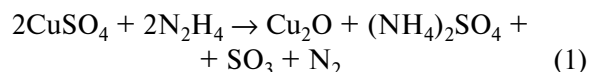
Рис. 7. Гистограмма распределения наночастиц закиси меди в наноцеллюлозной матрице; N – количество частиц, d – диаметр частиц.

По данным ИК-фурье-спектроскопии (рис. 3) в спектрах наноконпозитов Fe₃O₄@NFC присутствуют полосы поглощения, свойственные

целлюлозе, которые подтверждают отсутствие видимых изменений в связях целлюлозы.

Наноконпозиты на основе Cu₂O@NFC

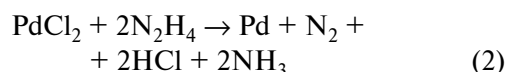
Наноконпозиты Cu₂O@NFC получены *in situ* по уравнению



Дифрактограммы полученных образцов Cu₂O@NFC (рис. 2) подтверждают образование наночастиц оксида меди (I) и сохранение структуры наноцеллюлозы. По данным СЭМ (рис. 6а) видно сохранение структуры волокон наноцеллюлозы и внедренные округлые агломераты размером 150–800 нм, но из снимков ПЭМ (рис. 6б) следует, что они состоят из округлых наночастиц с распределением размеров в диаметре от 4 до 15.5 нм (рис. 7).

Наноконпозиты на основе Pd@NFC

Наноконпозиты Pd@NFC получены *in situ* по уравнению



На микрофотографиях СЭМ (рис. 8а) наноконпозитов Pd@NFC на фоне микрометровых волокон (длиной 30 мкм и толщиной 15 мкм) видны темные частицы, которые, по-видимому, представляют собой агрегаты из частиц палладия или оксидов палладия диаметром 310–840 нм.

Снимки ПЭМ (рис. 8б) свидетельствуют об образовании отдельных зернышек – частиц палладия в матрице (120×130 нм) наноцеллюлозы. Размер частиц палладия составляет от 2.5 нм до 8.5 нм (рис. 9).

Индекс кристалличности наноцеллюлозы и полученных наноконпозитов (табл. 1) по данным рентгеновской дифракции, рассчитанный по уравнению Сегала [20] как отношение интенсивности кристаллического рефлекса I_k при $2\theta = 22.5^\circ$ за вычетом максимальной интенсивности аморфного гало I_a при $2\theta = 19^\circ$, к I_k : $I_{kr} = (I_k - I_a)/I_k$, составляет 0.53, 0.54, 0.51 и 0.46, соответственно, для NFC, Cu@NFC, Pd@NFC, PdCu₂O@NFC. Степень кристалличности целлюлозных звеньев в этих же наноконпозитах, рассчитанная по данным ИК-спектроскопии и методу [20] из отношения интенсивностей характеристических полос при 1430 и 900 см⁻¹, согласно [21], равна 0.86, 0.86, 0.91 и 0.80. Таким образом, введение наночастиц в NFC приводит к небольшому разупорядочению, т.е. уменьшению кристалличности.

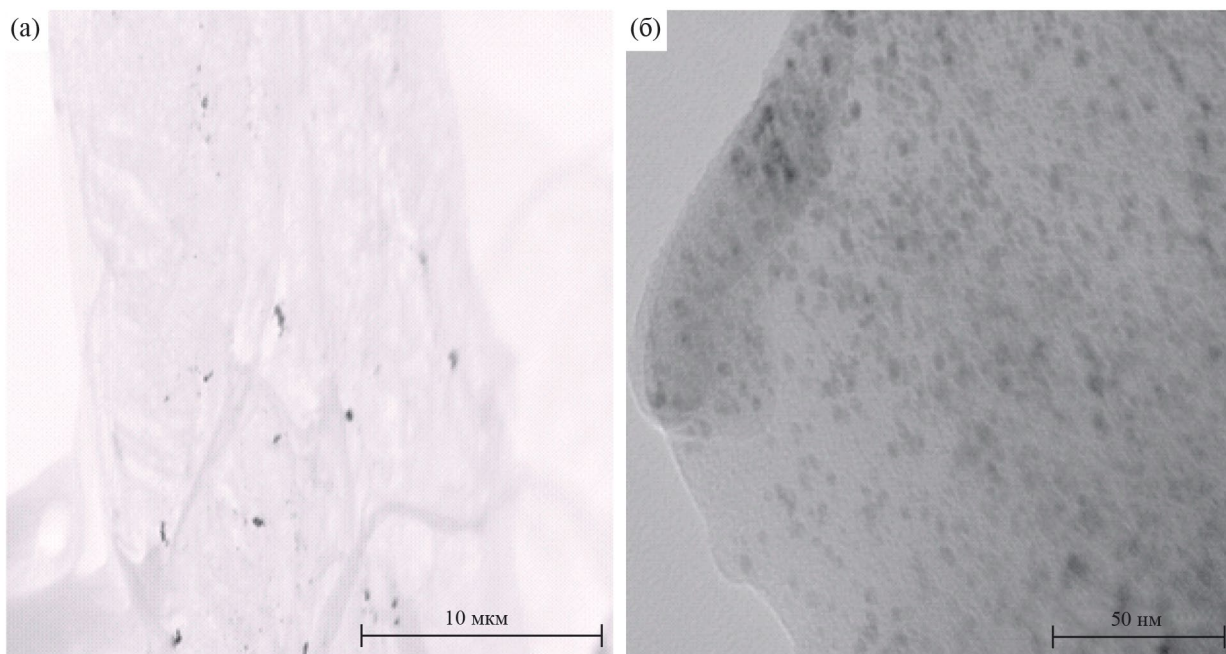
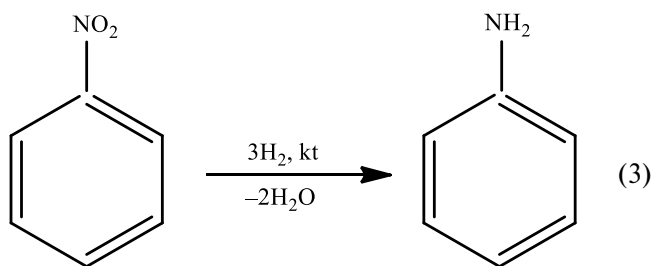


Рис. 8. Микрофотографии СЭМ и ПЭМ образца Pd@NFC.

Катализ реакции гидрирования нитробензола

В последнее время достигнуты большие успехи в гидрировании нитроаренов, в которых применяются гетерогенные катализаторы [3]. Известно, что восстановление нитрогрупп на катализаторах, в состав которых входит Pd, протекает в мягких условиях [22, 23], в то время как для проведения реакции гидрирования нитроаренов на катализаторах, содержащих неблагородные металлы, такие как Cu, Fe, необходимы высокое давление водорода и высокая температура [24–26]



Тестирование полученных нанокомпозитов в реакции гидрирования нитробензола (см. уравнение (3)) показало (см. табл. 2), что нанокомпозиты Pd@NFC обладают, как и следовало ожидать, лучшей активностью в гидрировании нитробензола, конверсия нитробензола достигает 85.7% при 70°C за 10 мин. В присутствии Cu₂O@NFC конверсия нитробензола достигает 18% при 170°C за 60 мин. Более высокая конверсия нитробензола

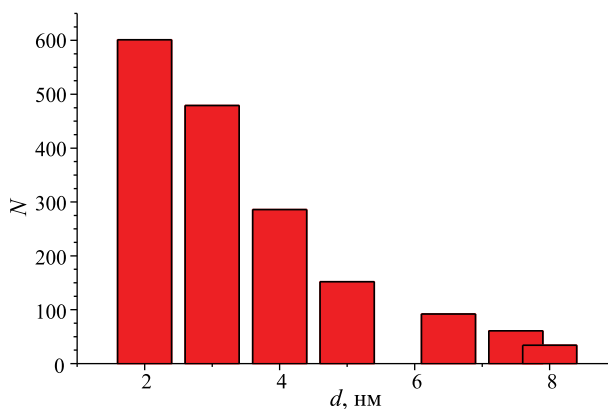


Рис. 9. Гистограмма распределения наночастиц палладия в наноцеллюлозной матрице.

Таблица 1. Рассчитанные данные степени кристалличности нанокомпозитов

Образец	Индекс кристалличности	
	По данным РФА	По данным ИК-спектроскопии
NFC	0.53	0.86
Cu ₂ O@NFC	0.54	0.86
Pd@NFC	0.51	0.91
PdCu ₂ O@NFC	0.46	0.80

Таблица 2. Сравнение каталитической активности наноконпозитов в гидрировании нитробензола

Катализатор	Содержание металла, мас. %			T, °C	τ, мин	α, %	TOF, мин ⁻¹
	Pd	Cu	Fe				
Pd@NFC	1.3	0	0	70	10	85.7	17.5
PdCu ₂ O@NFC	1.3	13.2	0	70	10	88.0	17.9
Cu ₂ O@NFC	0	13.2	0	170	60	18.0	0.05
Fe ₃ O ₄ @NFC	0	0	30	170	60	33.7	0.03

Примечание. Условия: катализатор, 50 мг; субстрат – нитробензол, 200 мг; растворитель – этиловый спирт, 20 мл; давление H₂ 1.5 МПа; τ – время, α – конверсия нитробензола.

в присутствии Fe₃O₄@NFC при тех же условиях объясняется более высоким содержанием магнетита в наноконпозите, расчет TOF показывает более низкую активность Fe₃O₄@NFC, чем у Cu₂O@NFC. Также установлено, что биметаллический наноконпозит PdCu₂O@NFC эффективнее, чем монометаллические – Pd@NFC и Cu₂O@NFC (см. табл. 2), что, видимо, объясняется синергизмом обоих металлов.

Таким образом, получены наноконпозиты на основе наночастиц палладия, закиси меди и магнетита, внедренные в наночастильную структуру целлюлозы. Наночастицы магнетита в наноконпозитах, полученных методом *ex situ*, имели больший размер, чем наночастицы палладия и закиси меди в наноконпозитах, полученных *in situ*, что подтверждает влияние матрицы наноцеллюлозы как стабилизатора. В свою очередь, введение наночастиц магнетита, закиси меди, палладия не вносит существенных изменений в структуру наноцеллюлозы. Полученные наноконпозиты как катализаторы активны в гидрировании нитробензола в анилин.

Работа выполнена по теме Государственного задания ИСМАН № 122032800155-9 и гос. задания (шифр темы: 0089-2019-0018, номер государственной регистрации: АААА-А19-119022690098-3) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы” (№ 77601) в части исследования структуры катализаторов.

Авторы (ЛМК и ОПТ) благодарят Российский научный фонд за финансовую поддержку (грант № 23-73-30007) в части исследования каталитических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. // Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672с. [Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. // Nanochasticy metallov v polimerah. Moscow. 2005. 672p.]
2. Кустов А.Л., Дунаев С.Ф., Финашина Е.Д. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 2. С. 223. [Kustov A.L., Dunaev S.F., Finashina E.D. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. P. 340.] <https://doi.org/10.1134/S0036024423020127>
3. Шестеркина А.А., Стрекалова А.А., Кустов Л.М. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 888. [Shesterkina A.A., Strekalova A.A. & Kustov L.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. P. 1180.] <https://doi.org/10.1134/S0036024420060217>
4. Li D.-D., Zhang J.-W., Cai C. // Catalysis Communications. 2018. V.103. P. 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.09.024>
5. Zhou Z., Lu C., Wu X. and Zhang X. // RSC Adv. 2013. 3. 26066 DOI: 10.1039/c3ra43006e
6. Hajdu, V., Prekob, Á., Muránszky, G. et al. // Reac Kinet Mech Cat. 2020. V.129. P. 107. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01719-1>
7. Reddy K.R., Kumar N.S., Sreedhar B., M. Kantam M.L. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2006. V. 252. № 1–2. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.053>.
8. Кустов Л.М., Костюхин Е.М., Корнеева Е.Ю., Кустов А.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2023. Т. 72. № 3. С. 583. [Kustov L.M., Kostyukhin E.M., Korneeva E. Yu. and Kustov. A.L. // Russ. Chem. Bull. 2023. V. 72. № 3. P. 583.] <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3823-5>
9. Ahmad H. // J. Clust. Science. 2022. V. 33. P. 1421. <https://doi.org/10.1007/s10876-021-02000-z>
10. Атаханов А.А., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Наносистемы целлюлозы и серебра: синтез, структура, свойства. Ташкент: Изд-во «Фан» АН РУз. 2016. 256 с. [Atahanov A.A., Sarymsakov A.A., Rashidova S. Sh. Nanosistemy tsellyulozy i serebra, sintez, structura, svoistva. Tashkent. Izd-vo «Phan» AN Ruz. 2016. 256 p.]
11. Nanocellulose. From Fundamentals to Advanced Materials. / Ed. by Jin Huang, Alain Dufresne and Ning Lin. / Wiley-VCH Verlag GmbH@ Co. KGaA. Weinheim. Germany. 486p.

12. Зарубина А.Н., Иванкин А.Н., Кулезнев А.С., Кочетков В.А. Целлюлоза и наноцеллюлоза. Обзор // Лесной вестник 2019. Т. 23. № 5. С. 116. [Zarubina A.N., Ivankin A.N., Kuleznev A.S., Kochetkov V.A. // Forestry Bulletin. 2019. V. 23. № 5. P. 116.] <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2019-5-116-125>.
13. Котельникова Н.Е., Лысенко Е.Л., Serimaa R., и др. // Высокомолекуляр. Соед. А. 2008. Т. 50. № 1. С. 63. [Kotel'nikova N.E., Lysenko E.L., Serimaa R. et al. // Polym. Sci. Ser. A. 2008. 50. P. 51.] <https://doi.org/10.1134/S0965545X08010094>
14. Скатова А.В., Сарин С.А., Щипунов Ю.А. // Коллоидн. журн. 2020. Т. 82. № 3. С. 377. <https://doi.org/10.31857/S002329122003012X> [Skatova A.V., Sarin S.A., Shchipunov Y.A. // Colloid Journal. 2020. V. 82. № 3. P. 324.] <https://doi.org/10.31857/S002329122003012X>
15. Reddy K.R., Kumar N.S., Sreedhar B., M. Kantam M.L. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2006. V. 252. № 1–2. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.053>.
16. Kirillova M.V., Santos C.I.M., Wu W., et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2017. 426. P. 343. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.06.028>.
17. Новиков А.А., Аникушин Б.М., Петрова Д.А., и др. // Химия и технология топлив и масел. 2018. Т. 609. № 5. С. 27. [Novikov A.A., Anikushin B.M., Petrova D.A., et al. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2018. V. 54. № 5. P. 564.] <https://doi.org/10.1007/s10553-018-0960-5>
18. Кашин А.С., Анаников В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 12. С. 2551. [Kashin A.S., Ananikov V.P. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 2602]. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0399-x>
19. Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., и др. // Успехи химии. 2013. 82. 648–685. [Kachala V.V., Klemchyan L.L., Kashin A.S. et al. // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. C. 648.] <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004413>
20. Segal L., Creely J.J., Martin A.E. et al. // Textile research journal. 1959. V. 29. P. 786. <http://dx.doi.org/10.1177/004051755902901003>
21. Nelson M.L., O'Connor R.T. // J. Appl. Polym. Sci. 1964. V. 8. № 3. P. 1325. <https://doi.org/10.1002/app.1964.070080323>
22. Mironenko R.M., Belskaya O.B., Stepanova L.N. et al. // Catal. Lett. 2020. V. 150. P. 888. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02974-6>
23. Kazemimoghadam M. // Intern. J. of Scientific Research in Research Paper. Chemical Sciences. 2017. V. 4. Is. 5. P. 1.
24. Kirichenko O.A., Shuvalova E.V. & Redina E.A. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. P. 2048. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2665-2>
25. Shuvalova E.V., Kirichenko O.A. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 6. P. 875–877. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.036>
26. Shesterkina A.A., Shuvalova E.V., Kirichenko O.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. P. 201. <https://doi.org/10.1134/S0036024417020285>