



# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)

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



# СОДЕРЖАНИЕ

Том 42, номер 2, 2023

## Строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия

Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И., Дашко Д.В., Казаков А.И.,  
Набатова А.В., Шилов Г.В., Алдошин С.М.

Синтез, структура, энтальпия образования, баллистическая эффективность  
аллилзамещенных фуразаноазепинов

3

## Влияние внешних факторов на физико-химические превращения

Разумов В.Ф.

Люминесценция как метод исследования механизмов фотохимических реакций

14

## Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Юрьев Б.П., Дудко В.А.

Физико-химические и массообменные процессы при нагреве образцов из офлюсованных  
магнетитовых железорудных концентратов в тепловых установках

28

## Горение, взрыв и ударные волны

Глушков Д.О., Паушкина К.К., Плешко А.О.

Математическая модель зажигания частицы гелеобразного топлива в высокотемпературной  
воздушной среде

37

## Электрические и магнитные свойства материалов

Галашев А.Е.

Компьютерное моделирование силицевого анода на подложке из карбида кремния

49

## Физические методы исследования химических реакций

Арзуманян А.С., Амирханян Н.Г., Григорян Е.Г., Харатян С.Л.

Исследование взаимодействия в системе  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  методами  
дифференциального термического анализа и термогравиметрии

60

## Химическая физика биологических процессов

Астафьев А.А., Шахов А.М., Осыгченко А.А., Мартиросян Д.Ю., Точило У.А., Залесский А.Д.,  
Сырчина М.С., Карменян А.В., Chia-Liang Cheng, Надточенко В.А.

Фемтосекундная лазерная микрохирургия ооцитов мыши: образование и динамика  
кавитационных пузырей при воздействии остро сфокусированного лазерного  
излучения на различные зоны ооцита

66

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

Влияние видовой принадлежности плесневых грибов и шероховатости лакоткани

на их адгезионное взаимодействие

78

### **Химическая физика полимерных материалов**

**Лебедева Е.А., Астафьева С.А., Трухинов Д.К., Корнилицина Е.В., Нуруллаев Э.М.**

Механические характеристики сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола,  
подвергнутого воздействию сверхвысокочастотного излучения

---

83

### **Химическая физика наноматериалов**

**Меринов В.Б., Домнин В.А.**

Влияние структурных дефектов и адсорбатов на баллистическую проводимость  
углеродных нанотрубок кресельного типа

---

---

88

СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,  
КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 662.1/.4.+536.662+544.169

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ,  
БАЛЛИСТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ  
АЛЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФУРАЗАНОАЗЕПИНОВ

© 2023 г. Д. Б. Лемперт<sup>1\*</sup>, Е. Л. Игнатьева<sup>1</sup>, А. И. Степанов<sup>2</sup>, Д. В. Дашко<sup>2</sup>, А. И. Казаков<sup>1</sup>,  
А. В. Набатова<sup>1</sup>, Г. В. Шилов<sup>1</sup>, С. М. Алдошин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: lempert@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 28.01.2022;

после доработки 17.02.2022;

принята в печать 21.02.2022

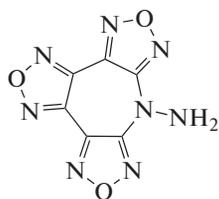
Впервые описан синтез новых энергоемких соединений, – 7-аллил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]азепина (**AzAll**) и 7-аллил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепина (**Az(O)All**). Рентгеноструктурным анализом определены основные параметры кристаллической решетки, получены экспериментальные данные по теплотам сгорания и энтальпиям образования **AzAll** и **Az(O)All**. Проведен термодинамический анализ эффективности этих соединений как компонентов смесевых твердых топлив и газогенерирующих топлив. Показано, что соединения **AzAll** и **Az(O)All** не имеют перспектив применения в смесевых твердых топливах, но они весьма эффективны как потенциальные диспергаторы твердых топлив для газогенераторных двигателей.

**Ключевые слова:** аллильные производные, азепины, фуразаны, рентгено-структурный анализ, энтальпия образования, баллистическая эффективность.

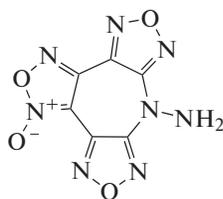
DOI: 10.31857/S0207401X23020115, EDN: IXEWLO

ВВЕДЕНИЕ

За последние 20 лет много работ было посвящено изучению высокоэнтальпийных энергетических соединений [1–9], среди которых есть группа производных азепина с фуразановыми кольцами [10–14]. Они характеризуются высокими значениями энтальпии образования, применяются как компоненты взрывчатых составов [10, 11] и рассматриваются в качестве составляющих для смесевых твердых топлив [15–17]. В последние три года некоторые подобные структуры, например 7-амино-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]азепин (**AzNH<sub>2</sub>**) и (7-амино-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепин (**Az(O)NH<sub>2</sub>**), начали изучать в качестве потенциальных диспергаторов для твердых газогенерирующих топлив [18].



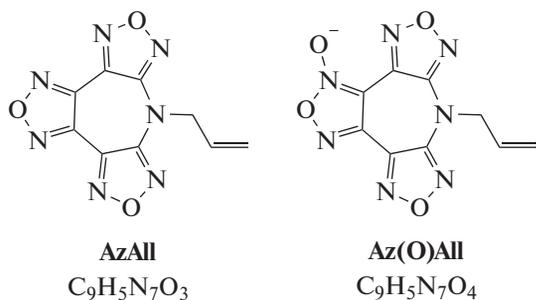
**AzNH<sub>2</sub>**



**Az(O)NH<sub>2</sub>**

Расчеты показали, что эти соединения (**AzNH<sub>2</sub>** и **Az(O)NH<sub>2</sub>**) как диспергаторы в сравнении с множеством (более 50) высокоэнтальпийных N-гетероциклов могут обеспечить практически максимальные энергетические показатели твердых топлив [18]. Дальнейшее увеличение энергетических показателей можно ожидать при модификации **AzNH<sub>2</sub>** и **Az(O)NH<sub>2</sub>**, например, при замене бокового заместителя –NH<sub>2</sub> на группы с кратными связями, что увеличит теплоту сгорания и, возможно, энтальпию образования, а повышение любой из этих величин при прочих равных условиях однозначно ведет к увеличению дальности полета. В качестве первой попытки решено было синтезировать и изучить компоненты, близкие по строению к **AzNH<sub>2</sub>** и **Az(O)NH<sub>2</sub>**, но с заменой аминной группы на аллильную.

В настоящей работе рассмотрены два новых компонента, **AzAll** (7-аллил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]азепин) и **Az(O)All** (7-аллил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепин):



их синтез, основные свойства, кристаллическая структура. Экспериментально определены теплоты сгорания, энтальпии образования и оценены возможности их применения в энергетических композициях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез AzAll и Az(O)All

Соединения **AzAll** и **Az(O)All** были получены алкилированием 7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепина (Схема 1) и 7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина аллилбромидом (Схема 2)

Схема 1. Синтез 7-аллил-производного 7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепина (R = = CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)

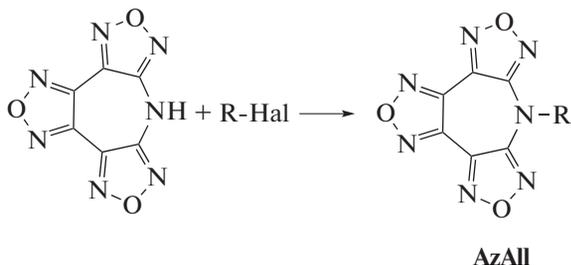
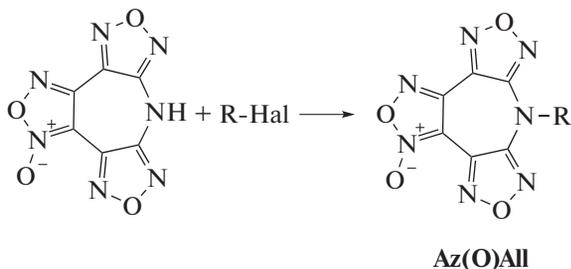


Схема 2. Синтез 7-аллил-производного 7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (R = CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)



Синтез **AzAll** и **Az(O)All** проводили следующим образом: в 150 мл ДМФА растворяют 0.1 моль соответствующего азепина, при интенсивном перемешивании присыпают 20 г (0.15 моль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. При этом наблюдается интенсивное окрашивание реакционной массы в красный цвет за счет образования калиевой соли азепина. Затем при-

ливают 1.3 моль аллилбромид (15.7 г, т.е. 11.2 мл). Реакционную массу нагревают до 60 °С и перемешивают при этой температуре до исчезновения красной окраски раствора (5–6 ч). По окончании реакции реакционную массу выливают в 500 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают в 100 мл воды дважды. Осадок отжимают от воды на фильтре и растворяют в 150–200 мл метанола. Добавляют 1–2 г активированного угля и после перемешивания в течение 15 мин фильтруют горячим. Фильтрат нагревают до кипения и при перемешивании добавляют по каплям воду до начала кристаллизации. Охлаждают при перемешивании до 10 °С и отделяют выпавший осадок фильтрованием. Выход – 65%. Исходный 7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепин (Схема 1) был синтезирован по методу, изложенному в работе [19], а исходный 7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепин (Схема 2) – в работе [12].

Поскольку степень чистоты исследуемых компонентов существенно влияет на полученный результат при определении экспериментальной энтальпии образования  $\Delta H_f^\circ$ , для получения прецизионно чистых образцов соединений применяли двукратную перекристаллизацию из водного метанола с добавлением активированного угля. Удаление остаточных растворителей осуществляли сушкой в вакууме (15–20 Торр) при 90 °С. Контроль чистоты полученных соединений проводили с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Содержание примесей не превышало 0.1%.

**Хроматографический анализ** образцов проводили на жидкостном хроматографе фирмы “Shimadzu” серии 20 с термостатом колонок и диодно-матричным детектором. Колонка Luna C18(2) 250 × 4.6 × 5 μ (“Phenomenex”, USA). Подвижная фаза: 70% MeCN и 30% H<sub>2</sub>O. Температура термостата и детектора – 40 °С; скорость подачи элюента – 0.8 мл/мин. Детектирование осуществлялось на длинах волн 209, 230 и 254 нм.

**ИК-спектры кристаллических образцов** регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ALPHA фирмы “BRUKER” в диапазоне волновых чисел 360–4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 2 см<sup>-1</sup>. Количество сканов для каждого спектра составляло 16. Образцы для съемки готовили по стандартной методике таблетирования с KBr. В качестве образца сравнения использовали таблетку из чистого KBr. Волновые числа полос ИК-спектров, см<sup>-1</sup>:

**AzAll**: 1589 (с.), 1543 (ср.), 1505, (с.), 1450 (сл.), 1432 (сл.), 1416 (ср.), 1368 (сл.), 1343 (сл.), 1329 (сл.), 1264 (ср.), 1197 (сл.), 1187 (ср.), 1163, 1089, 1033 (сл.), 1023, 1000 (сл.), 988 (ср.), 984 (ср.), 963 (сл.), 932 (ср.), 915, 905 (ср.), 898 (ср.), 885 (сл.), 871 (сл.), 815, 722;

**Az(O)All:** 1656 (с.), 1612 (ср.) 1592 (с.), 1568 (с.), 1535 (с.), 1483 (ср.), 1453 (сл.), 1434 (сл.), 1419 (сл.), 1390 (ср.), 1360 (ср.), 1343 (сл.), 1290 (сл.), 1231 (ср.), 1173 (сл.), 1143 (ср.), 1099, 1077 (сл.), 1033 (сл.), 993 (ср.), 973 (ср.), 934 (ср.), 915 (сл.), 897 (ср.), 830 (ср.), 788 (сл.), 728 (сл.).

**Элементный анализ** на С, Н, N выполнен на анализаторе элементного состава модели Vario EL cube (Elementar, Germany, 2016) с использованием классического метода Дюма–Прегля – сжигании пробы в присутствии окислителя (кислорода) в токе инертного газа (гелия) с точностью 0.1% от абсолютной величины при одновременном определении С, Н, N. Процентное содержание элемента рассчитывается из вычисленного абсолютного содержания элемента и навески образца.

**AzAll** (брутто-формула  $C_9H_5N_7O_3$ , ММ = 259.19). Найдено, (мас.%): С – 41.79, Н – 1.81, N – 37.97. Вычислено, (мас.%): С – 41.71, Н – 1.94, N – 37.82;

**Az(O)All** (брутто-формула  $C_9H_5N_7O_4$ , ММ = 275.18). Найдено, (мас.%): С – 39.38, Н – 1.68, N – 35.66. Вычислено, (мас.%): С – 39.28, Н – 1.83, N – 35.63.

**ЯМР-спектры высокого разрешения  $^1H$**  регистрировали на фурье-ЯМР-спектрометре AVANCE III 500 МГц (“Bruker”, Germany) с рабочей частотой 500 МГц при температуре  $22.2 \pm 1^\circ C$ . Исследуемые растворы в дейтерированном диметилсульфоксиде (DMCO-d6) помещали в стандартные ампулы диаметром 5 мм. Калибровка шкалы химического сдвига проводилась относительно сигнала DMCO (2.50 м.д.). Получены следующие хим. сдвиги:

**AzAll**, м.д.: 5.97 (1H), 5.49 (1H), 5.29 (1H), 4.79 (2H);

**Az(O)All**, м.д.: 5.97 (1H), 5.48 (1H), 5.30 (1H), 4.79 (2H).

**Расчет скорости и давления детонации** проводили с использованием программы Shock and Detonation (S&D) Version 4.5 [20].

**Монокристалльные рентгенодифракционные эксперименты** проводили на монокристалльном дифрактометре Agilent XCalibur с детектором EOS при температуре образца 100 К. Сбор, обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены с использованием программы CrysAlis PRO [21]. Кристаллическая структура соединения **AzAll** расшифрована прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по схеме “наездника”. Кристаллическая структура **Az(O)All** расшифрована прямым методом с последующей серией синтезов Фурье. Было установлено, что молекула **Az(O)All** разупорядочена как минимум по двум позициям. Структура уточнена в анизотропном

приближении с ограничениями на длины связей, тепловые параметры – с учетом того, что суммарная заселенность разупорядоченных позиций молекулы равна 1. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по схеме “наездника”. При уточнении обеих структур было учтено, что они являются двойниками. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXL [22].

### **Экспериментальное определение теплот сгорания и энтальпии образования Az(O)All и AzAll**

Калориметрическое измерение величин энергии сгорания и энтальпии образования **Az(O)All** и **AzAll** выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В конструкции лаборатории термодинамики Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН [23]. Определение теплового значения калориметра  $W = (5436.6 \pm 0.6)$  Дж/град осуществляли сжиганием эталонной бензойной кислотой марки К-3 производства ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева. Энергия сгорания эталонного образца бензойной кислоты (ГСО 5504 90) в стандартных условиях равна  $(26434 \pm 5)$  Дж/г.

Вещества сжигали с применением бензойной кислоты в качестве вспомогательного вещества. Перед проведением эксперимента в бомбу вводили 1 мл дистиллированной воды для растворения небольших количеств азотной кислоты, образующейся в побочной реакции в процессе сгорания, и создания давления насыщенного пара, чтобы вся образующаяся при горении вещества вода находилась в жидком состоянии. Начальное давление кислорода в бомбе составляло 2.94 МПа. По окончании опытов бомбу вскрывали и промывали дистиллированной водой. Полученный раствор титровали 0.1 н раствором гидроксида калия. По результатам анализов вводили поправку на теплоту реакции образования азотной кислоты в продуктах реакции. Взвешивание образцов проводили на весах ВЛР-20 с погрешностью 0.025 мг. Сгорание соединений в условиях бомбы было полным, т.е. без остатков несгоревшего углерода или иных углеродистых соединений.

Энергия сгорания соединений в условиях бомбы при постоянном объеме рассчитывалась встроенной программой персонального компьютера, входящего в комплект калориметра, согласно следующему уравнению:

$$-\Delta U_B = (Q - q_{HNO_3} - q_t - q_{ba} - q_{ign})/m_s,$$

где  $m_s$  – масса вещества, приведенная к вакууму;  $Q = W\Delta T$  – общее количество тепла, выделившегося в результате опыта;  $\Delta T$  – подъем температуры с учетом поправки на теплообмен;  $q_{HNO_3}$  – поправка на образование азотной кислоты в продуктах реакции сгорания;  $q_t$  – энергия сгорания

Таблица 1. Результаты экспериментов по определению теплоты сгорания  $Az(O)AlI$  и  $AzAlI$ 

№ эксперимента	$m_s$ , г	$Q$	$q_f$	$q_{HNO_3}$	$q_{ba}$	$-\Delta U_b$ , Дж/г	$-\Delta U_c^\circ$ , кДж/моль
<b>Az(O)AlI</b>							
1	0.502452	26727.8	32.4	80.8	17476.5	18155.2	4989.7
2	0.500111	26750.3	29.3	88.0	17537.0	18155.9	4989.9
3	0.500097	26725.7	28.0	79.2	17536.0	18130.3	4982.9
4	0.501477	26771.5	32.0	91.1	17536.2	18139.1	4985.3
5	0.499722	26695.3	23.7	89.3	17491.9	18159.0	4990.8
6	0.499772	26729.6	26.8	91.1	17511.7	18176.3	4995.5
<b>AzAlI</b>							
1	0.498061	27169.9	30.9	82.9	17451.9	19251.1	4983.3
2	0.499777	27079.8	27.0	88.0	17327.9	19250.5	4983.2
3	0.498712	27280.9	31.3	83.7	17526.6	19296.4	4995.1
4	0.498612	27176.4	28.5	83.3	17428.9	19293.0	4994.2
5	0.499692	27306.1	23.1	86.0	17544.9	19284.2	4992.0

хлопчатобумажной (х/б) нити;  $q_{ign}$  – энергия поджига;  $q_{ba}$  – поправка на теплоту сгорания бензойной кислоты,  $-\Delta U_b$  – теплота сгорания вещества в условиях бомбы. Расчет перечисленных выше поправок проводили с использованием следующих вспомогательных данных по теплотам сгорания веществ в условиях бомбы, определенных в отдельных опытах: бензойной кислоты –  $(26442 \pm 5)$  Дж/г, х/б нити –  $(16336 \pm 6)$  Дж/г. Теплота образования раствора азотной кислоты в бомбе равна  $58000.0$  Дж/моль [24]. Энергия поджига во всех экспериментах была равна  $16$  Дж.

В табл. 1 представлены результаты по определению теплоты сгорания  $Az(O)AlI$  и  $AzAlI$ . Средние значения теплоты сгорания соединений  $Az(O)AlI$  и  $AzAlI$  в стандартных условиях  $-\Delta U^\circ$ , рассчитанные с учетом поправки Уошберна [25], равны  $(4989 \pm 5)$ ,  $(4990 \pm 7)$  кДж/моль соответственно. Погрешность полученных результатов

вычисляли по формуле  $\sigma = k \left[ \frac{\sum x^2}{N(N-1)} \right]^{1/2}$  для

95%-ного доверительного интервала, где  $x$  – отклонение каждого результата от среднеарифметического,  $N$  – число опытов,  $k$  – соответствующий коэффициент Стьюдента.

#### Метод оценки эффективности $AzAlI$ и $Az(O)AlI$ как диспергаторов газогенерирующих топлив

Оценка эффективности компонентов как диспергаторов топлив для прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ПВРД) проводили двумя способами: первым, описанным в работе [26], – по величине расчетной низшей объемной тепло-

ты сгорания ( $Q_v^{low}$ ) бинарного топлива – “диспергатор с изопреновым каучуком СКИ-3” – при таком соотношении входящих компонентов, чтобы было обеспечено достижение расчетной температуры адиабатического превращения  $T_{ad}$ , равной  $1500$  К при  $50$  атм, и вторым – с помощью специальной пользовательской программы расчета дальностей полета летательных аппаратов с ПВРД [18], где оптимизируется композиция по величине дальности полета заданного летательного аппарата при условии, что массовая доля каучука не ниже  $20\%$ , а  $T_{ad}$  не ниже  $1500$  К. Расчет баллистической эффективности вели применительно к летательному аппарату “Метеор”.

#### Испытания на чувствительность

Чувствительность к удару измеряли на приборе Копер К-44-II: масса груза –  $10$  кг, высота –  $25$  см, роликовый прибор № 1, температура –  $20^\circ\text{C}$ . Чувствительность к трению – на приборе Копер К-44-III: масса груза –  $1.5$  кг, температура –  $20^\circ\text{C}$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов методами рентгеноструктурного анализа (РСА), ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии, ИК-спектроскопии и элементный анализ гарантируют идентичность и высокий уровень чистоты веществ. Температуры плавления составили  $116.1$  ( $AzAlI$ ) и  $125.5^\circ\text{C}$  ( $Az(O)AlI$ ), плотность по РСА –  $1.525$  и  $1.543$  г/см $^3$  соответственно.

Исследования соединений  $AzAlI$  и  $Az(O)AlI$  на чувствительность к механическим воздействиям зафиксировали частоту взрывов для  $AzAlI$  и  $Az(O)AlI$   $0$  и  $4\%$  соответственно. Испытания на

Таблица 2. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллических структур соединений AzAll и Az(O)All

Параметр	Значения параметров	
	AzAll	Az(O)All
Формула	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub>
Молекулярный вес	259.20	275.20
Температура, К	100(1)	100(1)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073
Сингония	тригональная	тригональная
Пространственная группа	R3c	R3c
a, Å	28.283(2)	28.759(3)
b, Å	28.283(2)	28.759(3)
c, Å	7.0248(4)	7.1415(4)
α, град	90	90
β, град	90	90
γ, град	120	120
V, Å <sup>3</sup>	4866.6(8)	5115.4(10)
Z	18	18
ρ <sub>calc</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.592	1.608
μ, мм <sup>-1</sup>	0.126	0.132
F(000)	2376	2520
Размер кристалла, мм	0.30 × 0.20 × 0.10	0.5 × 0.3 × 0.2
Диапазон съемки Θ, град	31.470	26.060
Измеренные отражения	4573	3568
Независимые отражения	2819	1950
Число уточняемых параметров	172	248
Goof	1.020	1.015
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0.0395	0.1053
wR <sub>2</sub> (по всем отражениям)	0.0902	0.3537
Остаточная электронная плотность (ρ <sub>min</sub> , ρ <sub>max</sub> ), e Å <sup>-3</sup>	0.247, -0.185	0.335, -0.180

трение показали для AzAll и Az(O)All величины 3400 ± 200 и (2900 ± 200) кг/см<sup>2</sup> соответственно. Таким образом, чувствительность к удару этих соединений сопоставима с нитрогуанидином, а к трению — с динитродиаминоэтиленом (FOX-7), т.е. они являются малочувствительными соединениями. Если сравнивать чувствительности AzAll и Az(O)All к удару и трению с их аминозамещенными аналогами (AzNH<sub>2</sub> и Az(O)NH<sub>2</sub>), то последние характеризуются близкими величинами чувствительности к трению (3400 ± 200 и 3100 ± 200 кг/см<sup>2</sup>) и существенно большей чувствительностью к удару (32 ± 4 и 96 ± 4%), т.е. замена аминной группы на аллильную в AzNH<sub>2</sub> и Az(O)NH<sub>2</sub> привела к значительному снижению чувствительности к удару, что делает соединения AzAll и Az(O)All бо-

лее приемлемыми компонентами с точки зрения безопасности при производстве и эксплуатации.

### Структура исследуемых AzAll и Az(O)All

**Структура AzAll.** Параметры элементарных ячеек соединений AzAll и Az(O)All и основные кристаллографические данные представлены в табл. 2. В табл. 3 представлены межатомные расстояния и валентные углы для AzAll.

Соединение AzAll кристаллизуется в тригональной сингонии. Кристаллическая структура уточнена в нецентросимметричной пространственной группе R3c. На рис. 1 показана молекулярная структура. На одну ячейку приходится 18 молекул.

Таблица 3. Длины связей и валентные углы AzAll при 100 К

Тип связи	Длина связи, Å	Тип связи	Длина связи, Å
O(1)–N(3)	1.375(3)	C(4)–C(3)	1.422(3)
O(1)–N(2)	1.392(3)	C(4)–C(5)	1.446(4)
O(2)–N(4)	1.376(3)	N(3)–C(2)	1.303(3)
O(2)–N(5)	1.381(3)	N(4)–C(3)	1.312(3)
N(1)–C(1)	1.375(3)	C(6)–C(5)	1.437(3)
N(1)–C(6)	1.383(3)	C(7)–C(8)	1.494(4)
N(1)–C(7)	1.483(3)	N(6)–C(5)	1.312(3)
N(7)–C(6)	1.310(3)	C(3)–C(2)	1.449(3)
N(7)–O(3)	1.391(3)	N(2)–C(1)	1.314(3)
O(3)–N(6)	1.372(3)	C(1)–C(2)	1.442(3)
C(4)–N(5)	1.314(3)	C(8)–C(9)	1.313(4)
Тип связи	Валентный угол $\omega$ , град	Тип связи	Валентный угол $\omega$ , град
N(3)–O(1)–N(2)	111.07(17)	N(1)–C(7)–C(8)	112.3(2)
N(4)–O(2)–N(5)	112.01(17)	C(5)–N(6)–O(3)	105.7(2)
C(1)–N(1)–C(6)	124.72(19)	N(6)–C(5)–C(6)	108.8(2)
C(1)–N(1)–C(7)	117.57(19)	N(6)–C(5)–C(4)	121.4(2)
C(6)–N(1)–C(7)	117.49(19)	C(6)–C(5)–C(4)	129.8(2)
C(6)–N(7)–O(3)	105.17(19)	N(4)–C(3)–C(4)	109.3(2)
N(6)–O(3)–N(7)	111.47(16)	N(4)–C(3)–C(2)	124.3(2)
N(5)–C(4)–C(3)	109.1(2)	C(4)–C(3)–C(2)	126.3(2)
N(5)–C(4)–C(5)	124.3(2)	C(1)–N(2)–O(1)	105.6(2)
C(3)–C(4)–C(5)	126.6(2)	N(2)–C(1)–N(1)	120.2(2)
C(4)–N(5)–O(2)	104.72(19)	N(2)–C(1)–C(2)	108.1(2)
C(2)–N(3)–O(1)	105.8(2)	N(1)–C(1)–C(2)	131.6(2)
C(3)–N(4)–O(2)	104.9(2)	N(3)–C(2)–C(1)	109.3(2)
N(7)–C(6)–N(1)	120.1(2)	N(3)–C(2)–C(3)	121.4(2)
N(7)–C(6)–C(5)	108.9(2)	C(1)–C(2)–C(3)	129.2(2)
N(1)–C(6)–C(5)	131.0(2)	C(9)–C(8)–C(7)	123.5(3)

Согласно полученным данным длины двойных связей N–C и O–N в молекуле одинаковы в пределах  $3\sigma$ . Связи C–C в кольце так же совпадают в пределах  $3\sigma$ , то же самое наблюдается и для N–O-связей.

На рис. 2 показана проекция кристаллической структуры AzAll на плоскость гексагональной ячейки (*ab*). Как видно из проекции, в кристаллической структуре AzAll вдоль оси *c* элементарной ячейки наблюдаются сквозные полости, образованные концевыми =CH<sub>2</sub>-группами аллильного заместителя. Тщательный анализ разностных синтезов не обнаружил в этих полостях дополнительно каких-либо пиков электронной плотности. Можно предположить, что установленный тип упаковки молекул в кристалле приводит к пониженной плотности.

Кристаллическая структура AzAll стабилизируется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

В табл. 4 представлены сокращенные значения межмолекулярных контактов.

Также были определены параметры элементарных ячеек при температуре 295 К. При повышении температуры симметрия не менялась, элементарные ячейки оставались гексагональными. В табл. 5 приведены параметры элементарных ячеек при 295 К.

Используя кристаллографические данные для двух температур, нами была рассчитана плотность при 295 К. Для этого плотность при температуре 100 К была умножена на объем элементарной ячейки при 100 К и эта величина поделена на объем ячейки при 295 К. В результате расчетная плотность AzAll при 295 К составила 1.525 г/см<sup>3</sup>, что на 0.067 г/см<sup>3</sup> меньше плотности при 100 К.

**Структура Az(O)All.** Соединение Az(O)All кристаллизуется в тригональной сингонии, кристаллическая структура определена так же в про-

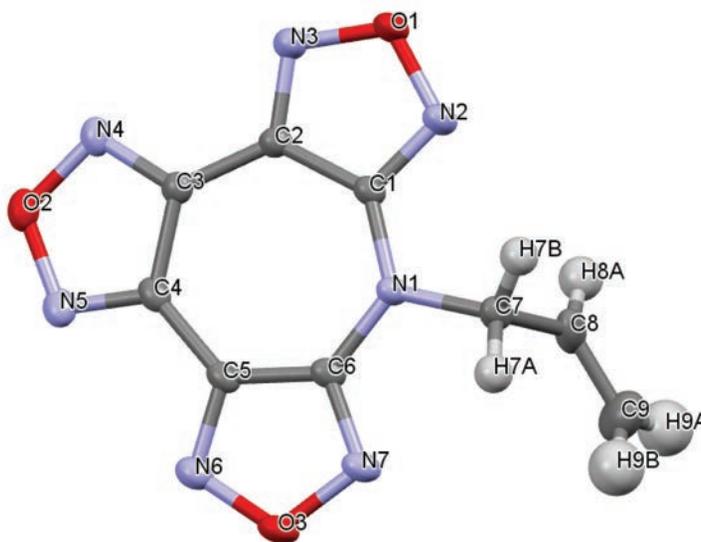


Рис. 1. Молекулярная структура соединения AzAll. Атомы представлены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности.

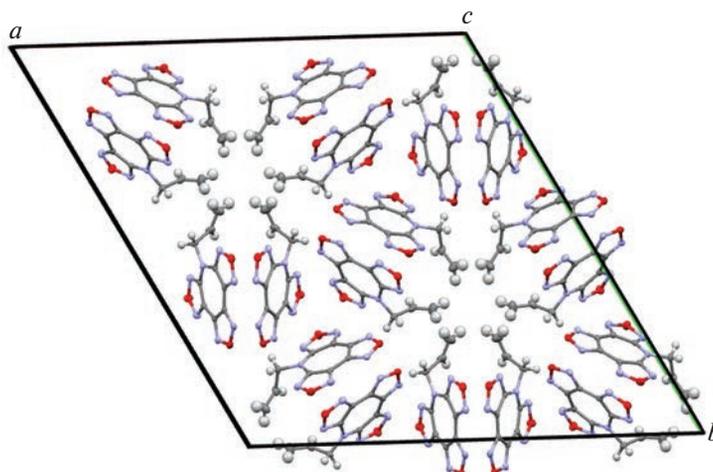


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры AzAll на плоскость гексагональной ячейки (ab).

странственной группе R3c. На рис. 3 представлена молекулярная структура Az(O)All. На одну ячейку приходится 18 молекул. Молекула разупорядочена по двум позициям.

Таблица 4. Межмолекулярные контакты в структуре AzAll

Атом 1	Атом 2	$d, \text{Å}$
N4	N5	3.054
C6	O3	3.131
C6	N6	3.130
C5	N6	3.090
C3	N5	3.171
N2	O2	2.936
C1	N3	3.035

Молекулы в обеих позициях одинаковы, анализ заселенности их дает значения 0.63 и 0.37. Поскольку структуру Az(O)All удалось уточнить только с ограничением на длины связи и тепловые параметры, то данные по длинам связей и углам в молекуле не приводятся. Следует отметить, что учет разупорядочения не привел к уменьшению среднеквадратичных смещений атомов. Это позволяет предположить, что, скорее всего, в данном случае молекула в структуре разупорядочена по большему количеству позиций, а те, что уточнялись, являются средними от близко находящихся слабо заселенных позиций. Только этим можно объяснить большие среднеквадратичные смещения атомов молекул.

Таблица 5. Параметры элементарных ячеек при  $T=295$  К

Параметры	Значения параметров	
	AzAll	Az(O)All
$a, \text{Å}$	28.763(2)	29.223(3)
$b, \text{Å}$	28.763(2)	29.223(3)
$c, \text{Å}$	7.0915(4)	7.2058(7)
$\alpha, \text{град}$	90.0	90.0
$\beta, \text{град}$	90.0	90.0
$\gamma, \text{град}$	120.0	120.0
$V, \text{Å}^3$	5329.2(10)	5329.2(10)
$T, \text{К}$	295(1)	295(1)

Кристаллическая упаковка соединения **Az(O)All** совпадает с упаковкой **AzAll**. Кристаллическая структура **Az(O)All** также стабилизируется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Была определена ячейка **Az(O)All** при комнатной температуре. В табл. 5 представлены значения параметров элементарной ячейки. По той же методике, как описано выше, была рассчитана плотность **Az(O)All** при 295 К, она составляет  $1.543 \text{ г/см}^3$ . С повышением температуры от 100 до 295 К значение уменьшается на  $0.065 \text{ г/см}^3$ .

Проведенные методом РСА исследования показали, что расчетная плотность **AzAll** при 100 К на  $0.016 \text{ г/см}^3$  меньше, чем для **Az(O)All**, т.е. добавление атома кислорода не приводит к заметному увеличению плотности, несмотря на то, что при этом увеличивается объем элементарной ячейки. С увеличением температуры до 295 К разность между плотностями составила  $0.018 \text{ г/см}^3$ .

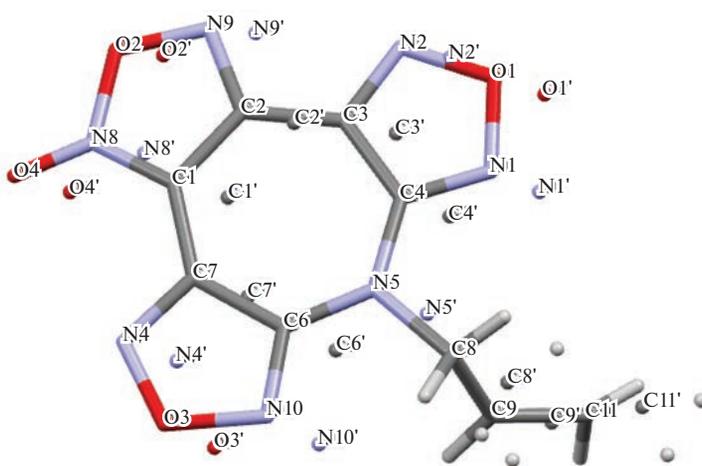
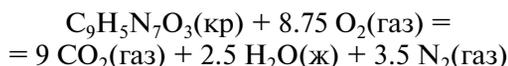
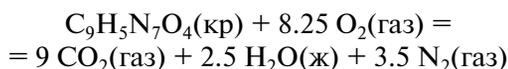


Рис. 3. Молекулярная структура соединения **Az(O)All**. Шарами обозначены атомы молекулы с меньшей заселенностью. Атомы водорода не обозначены.

### Экспериментальные величины энтальпий образования **Az(O)All** и **AzAll**

Уравнения реакции сгорания **Az(O)All** и **AzAll** имеют следующий вид:



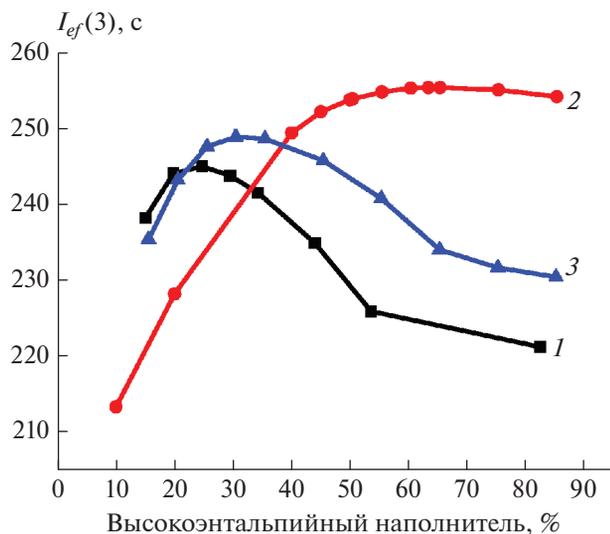
По среднему значению величины  $\Delta U^\circ$  с учетом поправки на работу расширения газов в бомбе,  $\Delta nRT$ , где  $\Delta n$  – разность количеств молей газа в правой и левой частях химического уравнения, выражающего процесс сгорания одного моля вещества, были вычислены стандартные энтальпии сгорания  $\Delta H_c^\circ$  и образования  $\Delta H_f^\circ$  соединений:

$$\text{для } \mathbf{Az(O)All} \quad \Delta H_c^\circ = -(4979 \pm 5) \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_f^\circ = (722 \pm 5) \text{ кДж/моль} \quad (2630 \pm 20 \text{ кДж/кг});$$

$$\text{для } \mathbf{AzAll} \quad \Delta H_c^\circ = -(4980 \pm 7) \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_f^\circ = (724 \pm 7) \text{ кДж/моль} \quad (2790 \pm 30 \text{ кДж/кг}).$$

При расчетах стандартных энтальпий образования исследуемых соединений использовали следующие значения стандартных  $\Delta H_f^\circ$  известных веществ:  $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2,\text{г}}) = -393.514 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -285.830 \text{ кДж/моль}$  [27].

При сопоставлении полученной  $\Delta H_f^\circ$  **Az(O)All** и ранее определенной  $\Delta H_f^\circ$  7-амино-7H-дифурано[3,4-b:3',4'-f]фуросано[3'',4''-d]азепина (**Az(O)NH<sub>2</sub>**) ( $701.7 \text{ кДж/моль}$ ) [16] найдено, что энергетический инкремент замещения аминогруппы на ал-



**Рис. 4.** Достижимые величины  $I_{ef}(3)$  топливных композиций, содержащих 18 об.% активного связующего, высокоэнтальпийный компонент и остальное ПХА: 1 – Az(O)AlI; 2 – НХМ; 3 – L-43.

лильную в дифуразано-фуроксано-азепиновом кольце составляет 20.7 кДж/моль.

#### Баллистическая эффективность AzAlI и Az(O)AlI в энергоемких композициях

В качестве взрывчатых веществ AzAlI и Az(O)AlI не показывают хороших результатов, расчетные скорости их детонации равны 7.05 и 7.23 км/с, а давления детонации составляют 17.2 и 18.7 ГПа (это близко к параметрам тротила), что неудивительно из-за низкой плотности и небольшой величины  $\alpha$  при не очень высокой  $\Delta H_f^\circ$ . Рассматривать соединения AzAlI и Az(O)AlI как компоненты смесевых твердых топлив можно только в качестве энергетических добавок к основному неорганическому окислителю, например, ПХА, как это сделано во многих работах, когда речь шла о высокоэнтальпийных компонентах с величиной  $\alpha$  ниже 0.5–0.7 [28–31]. Но в AzAlI и Az(O)AlI кислорода слишком мало (величины  $\alpha$  равны 0.146 и 0.195 соответственно). Расчет величин удельного  $I_{sp}$  и эффективного импульсов  $I_{ef}(3)$  для композиций без металла, содержащих 18 об.% активного связующего, ПХА и высокоэнтальпийный компонент с пониженным коэффициентом  $\alpha$ , как это было сделано с другими ВЭК [15, 28, 32], показывает, что в таких составах с Az(O)AlI можно достигнуть величины  $I_{ef}(3)$  только на уровне значений 245 с. Даже соединение Az(O)NH<sub>2</sub>, аналог Az(O)AlI, содержащий вместо аллильной группы аминную, характеризующийся более высоким коэффициентом  $\alpha$  (0.31 против 0.195), при при-

мерно близких величинах  $\Delta H_f^\circ$  не может привести к достижению эффективным импульсом значения 250 с (рис. 4), а доступный октоген позволяет обеспечить величину этого импульса на уровне 255 с. Таким образом, возможность использования AzAlI и Az(O)AlI в качестве компонентов смесевых твердых топлив не выглядит перспективной.

Однако AzAlI и Az(O)AlI можно рассматривать как перспективные компоненты твердых газогенерирующих топлив, использующих в качестве окислителя забортный воздух. В публикациях последних лет было рассмотрено много высокоэнтальпийных компонентов в качестве диспергаторов для таких топлив [18, 33].

Основным окислителем этих топлив является забортный воздух, но для того, чтобы реализовать потенциальную энергию сгорания топлива требуется находящееся в газогенераторе топливо перед подачей в камеру дожигания газифицировать и диспергировать в отсутствие внешнего окислителя. Это достигается путем введения в композицию определенного количества окислителя, например, ПХА, или другого высокоэнергетического соединения, способного самостоятельно или в результате реакции с другими компонентами топлива к адиабатическому экзотермическому превращению при прогревании всего топлива до температур, обеспечивающих его газификацию и диспергирование.

Энергетическая эффективность безметалльных топлив для ПВРД близка к линейной зависимости от величины низшей объемной теплоты сгорания  $Q_v^{low}$  [34], с учетом того, что конечными продуктами сжигания органических компонентов являются газообразный CO<sub>2</sub> и пары (не конденсат!) воды при 25 °С. Основными компонентами этих топлив являются твердые углеводороды с величинами  $Q_v^{low}$  выше 37 МДж/л, а  $Q_v^{low}$  самых высокоэнтальпийных поллазотистых компонентов существенно ниже, поэтому введение таких диспергаторов, тем более ПХА ( $Q_v^{low} = \sim 3$  МДж/л), снижает  $Q_v^{low}$  всего топлива. Таким образом, в первом приближении эффективность полиазотистых высокоэнтальпийных диспергаторов можно охарактеризовать двумя параметрами – температурой адиабатического превращения  $T_{ad}$  и низшей объемной теплотой сгорания. Но каждая из этих величин отдельно еще не характеризует эффективность.

Есть сложнейшие компьютерные программы, рассчитывающие дальность полета летательного аппарата с учетом множества параметров двигателя, заданного режима полета, всевозможные режимы теплопередачи и т.д. На первичном уровне оценки относительной эффективности дис-

Таблица 6. Зависимость величин  $Q_v^{low}$  и  $M_{gas}$  композиций “каучук СКИ-3 + диспергатор” при соотношении компонентов, обеспечивающем достижение  $T_{ad}$  1500 или 1300 К, давление – 5 МПа

Диспергатор	$T_{ad}$ , К	Содержание диспергатора в смеси с СКИ-3, %	$Q_v^{low}$ , МДж/л	$M_{gas}$ , моль/кг
AzAll	1500	65.5	33.45	80.15
	1300	52.0	34.9	83.77
Az(O)All	1500	63.5	33.0	79.49
	1300	49.5	34.6	83.62
Az(O)NH <sub>2</sub>	1500	59.0	33.1	77.0
	1300	46.0	34.8	81.8

пергаторов нами предложено использовать расчетную величину  $Q_v^{low}$  такой смеси “диспергатор + + изопреновый каучук СКИ-3”, для которой  $T_{ad} = 1500$  К. (Можно принять и другое значение температуры из диапазона 1300–1500 К, но показано, что это практически не меняет количественной оценки относительной эффективности диспергатора на величину дальности полета.)

Расчет  $T_{ad}$  выполняли с помощью стандартной программы расчета высокотемпературных равновесий ТЕРРА [35], равно как и величины  $M_{gas}$  (количество образовавшихся газообразных продуктов при адиабатическом превращении заданной смеси, моль/кг). Величины  $M_{gas}$  пропорциональны объему этих газов (чем значение  $M_{gas}$  выше, тем легче будет протекать процесс выноса диспергированных продуктов из газогенератора в камеру дожигания). Результаты представлены в табл. 6. В качестве сравнения в этой таблице представлены и соответствующие величины композиций с Az(O)NH<sub>2</sub>, одного из наиболее эффективных диспергаторов, который широко изучают в настоящее время [18].

Из табл. 6 видно, что, судя по величине  $Q_v^{low}$ , все три диспергатора очень близки – для систем с AzAll  $Q_v^{low}$  чуть выше остальных, для Az(O)All – чуть ниже. Отношения величин  $Q_v^{low}$  при разных температурах (1500 и 1300 К) для трех диспергаторов находятся в диапазоне 0.951–0.958.

Таким образом, можно считать, что эти три диспергатора очень близки по эффективности, максимальное различие по достигаемой величине  $Q_v^{low}$  составляет 1.3%; в порядке убывания их можно расположить как AzAll – Az(O)NH<sub>2</sub> – Az(O)All. Следует отметить, что применение упрощенного метода сравнения эффективности разных диспергаторов [26], описанного в экспериментальной части, дало практически тот же результат (относительная дальность полета аппаратов с топли-

вом на базе диспергаторов AzAll, Az(O)All и Az(O)NH<sub>2</sub> соотносятся как 1.010 : 0.997 : 1.000), что и расчет по специализированной программе [18], где соотношение дальностей было оценено как 1.016 : 1.004 : 1.000. Судя по величине объемов выделяемых газов  $M_{gas}$  при адиабатическом превращении исследуемой топливной композиции при давлении 5 МПа, все три диспергатора тоже близки. Таким образом, выбор наиболее подходящего из них будет решен при исследовании других эксплуатационных характеристик, в первую очередь, закономерностей горения и термостабильности.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы новые энергоемкие соединения AzAll – 7-аллил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]азепин и Az(O)All – 7-аллил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуруксано[3'',4''-d]азепин.

2. Рентгеноструктурным анализом установлено, что оба синтезированных соединения кристаллизуются в тригональной сингонии. Кристаллическая структура уточнена в нецентросимметричной пространственной группе R3c. Определены параметры кристаллической решетки, плотности веществ. При комнатной температуре плотность соединения AzAll равна 1.525 г/см<sup>3</sup>, Az(O)All – 1.543 г/см<sup>3</sup>.

3. Определены экспериментально величины стандартных энтальпий образования: для AzAll ее величина равна 725 ± 7, а для Az(O)All – 722 ± 5 кДж/моль.

4. Термодинамическим анализом установлено, что применение соединений AzAll и Az(O)All в качестве диспергаторов твердых топлив для газогенерирующих двигателей может обеспечить примерно ту же дальность полета, что и широко изучаемый сегодня наиболее перспективный диспергатор Az(O)NH<sub>2</sub> (7-амино-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуруксано[3'',4''-d]азепин).

Работа выполнена по темам госзаданий (регистрационные номера АААА-А19-119101690058-9, АААА-А19-119120690042-9 и АААА-А19-119092390076-7).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klapötke T.M. Chemistry of High-Energy Materials. 3<sup>rd</sup> ed. Berlin: De Gruyter, 2015.
2. Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т., Сакович Г.В. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 8. С. 830; <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n08ABEH001179>
3. Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovskiy V.A. // Mendeleev Commun. 1995. V. 5. № 6. P. 227; <https://doi.org/10.1070/MC1995v005n06ABEH000539>
4. Klenov M.S., Guskov A.A., Anikin O.V. et al. // Angew. Chem. 2016. V. 55. № 38. P. 11472; <https://doi.org/10.1002/anie.201605611>

5. *Sheremetev A.B., Kulagina V.O., Aleksandrova N.S. et al.* // Propellants Explos. Pyrotech. 1998. V. 23. № 3. P. 142.
6. Topics in Heterocyclic Chemistry / Ed. Larionov O.V. Cham, Switzerland Springer, 2017. V. 53. P. 1; [https://doi.org/10.1007/7081\\_2017\\_5](https://doi.org/10.1007/7081_2017_5)
7. *Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A.* // Mendeleev Commun. 1996. V. 6. № 1. P. 20; <https://doi.org/10.1070/MC1996v006n01ABEH000560>
8. *Wei H., Gao H., Shreeve J.M.* // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 51. P. 16943; <https://doi.org/10.1002/chem.201405122>
9. *Chavez D.E., Parrish D.A., Mitchell L., Imler G.H.* // Angew. Chem., Intern. Ed. 2017. V. 56. № 13. P. 3575; <https://doi.org/10.1002/anie.201612496>
10. *Xia C., Zheng C., Zhang T. et al.* // Chin. J. Energ. Mater. 2015. V. 23. № 11. P. 1089; <https://doi.org/10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.010>
11. *Zhanga J., Zhou J., Bi F., Wang B.* // Chin. Chem. Lett. 2020. V. 31. № 9. P. 2375; <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.01.026>
12. *Степанов А.И., Астратъев А.А., Дашко Д.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 5. С. 1019.
13. *Astrat'ev A.A., Dashko D.V., Stepanov A.I.* // Cent. Eur. J. Chem. 2012. V. 10. № 4. P. 1087; <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0020-7>
14. *Stepanov A.I., Dashko D.V., Astrat'ev A.A.* // Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2012. V. 9. № 4. P. 329.
15. *Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Санников В.С. и др.* // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 2. С. 29; <https://doi.org/10.15372/FGV20190203>
16. *Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 2018.
17. *Синдицкий В.П., Чёрный А.Н., Юрова С.Ю. и др.* // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 3. С. 110; <https://doi.org/10.30826/CE18110314>
18. *Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Аверьков И.С.* // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 3. С. 322; <https://doi.org/10.1134/S0044461819030071>
19. *Stepanov A.I., Dashko D.V., Astrat'ev A.A.* // Proc. 16th Intern. Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials" (NTREM). Pardubice Gech Republic: Univ. Pardubice, 2013. P. 474.
20. *Sumin A.I.* // Proc. 11th Intern. Detonation Sympos., Snowmass, Colorado, USA. 1998. P. 30.
21. *CrysAlis PRO.* Software for Agilent X-Ray Diffractometers. Agilent Technologies; Yarnton, England, 2011.
22. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. V. 71. Part 1. P. 3; <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
23. *Иноземцев Я.О., Воробьев А.Б., Иноземцев А.В., Матюшин Ю.Н.* // Горение и взрыв. 2014. Вып. 7. С. 260.
24. *Кирпичев Е.П., Зюзин И.Н., Авдонин В.В., Рубцов Ю.И., Лемперт Д.Б.* // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 9. С. 1543.
25. *Rossini F.D.* Experimental Thermochemistry. New York: Interscience Publishers, 1956.
26. *Leonov N.E., Semenov S.E., Klenov M.S. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 6. P. 789; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.006>
27. *Глушко В.П.* Термические константы веществ. Т. 1, 2. М.: АН СССР, ВИНТИ, 1979.
28. *Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
29. *Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Набатова А.В. и др.* // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 6. С. 3; <https://doi.org/10.15372/FGV20200601>
30. *Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 24; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2107013X>
31. *Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 34; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2201006X>
32. *Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010131>
33. *Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др.* // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № S13. С. 1657; <https://doi.org/10.1134/S0044461819130036>
34. *Резников М.Е.* Авиационные топлива и смазочные материалы (авиационная химмотология). М.: Военное изд-во Мин-ва обороны РФ, 2004.
35. *Трусов Б.Г.* // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2002.

## ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 535.37:544.52

### ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 2023 г. В. Ф. Разумов\*

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

\*E-mail: razumov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 21.08.2022;  
после доработки 16.09.2022;  
принята в печать 20.09.2022

В данной обзорной статье сделан краткий экскурс в современное состояние теории люминесценции и на примере собственных работ автора, выполненных совместно с коллегами начиная с 70-х годов прошлого столетия и вплоть до настоящего времени, показано, насколько эффективно применение люминесцентного анализа к изучению механизмов фотохимических превращений.

*Ключевые слова:* фотолюминесценция, антистоксовая люминесценция, термодинамика фотолюминесценции, законы люминесценции, соотношение Кеннарда–Степанова, универсальный закон фотолюминесценции, матрица “возбуждение–люминесценция”, фотохимические реакции, *цис-транс*-фотоизомеризация, конформационная изомерия, механизм *цис-транс*-фотоизомеризация “hula-twist”.

DOI: 10.31857/S0207401X23020139, EDN: IXMXCZ

#### ВВЕДЕНИЕ

Явление люминесценции известно очень давно. Люминесценцией интересовался еще Аристотель, а понять ее природу пытались такие известные ученые, как Бойль, Ньютон, Ломоносов, Эйлер, Брюстер, Стокс, Беккерель и многие другие. Однако создание физической теории люминесценции стало возможным только с появлением квантовой механики. В развитии учения о люминесценции выдающуюся роль сыграли работы С.И. Вавилова и его школы, в которых были сформулированы основные законы, управляющие процессами излучения световой энергии в люминофорах.

Люминесценция является предметом как фундаментальных, так и прикладных исследований. С одной стороны, она играет большую роль с точки зрения практического применения, а с другой стороны, благодаря исследованиям люминесценции были не только открыты новые физические явления, но и сам люминесцентный метод стал мощным инструментом изучения структуры и свойств вещества.

Еще в 1864 году на заседании Королевского общества Дж. Стокс предложил использовать люминесценцию как метод химического анализа для идентификации различных органических веществ, но люминесцентный анализ в современном понимании возник только лишь в середине

прошлого века. Основным достоинством люминесцентного анализа является его исключительно высокая чувствительность. Даже на обычном спектрофлуориметре легко регистрируются концентрации вещества  $\sim 10^{-5}$ – $10^{-7}$  М, а предел обнаружения как минимум еще на 2–3 порядка меньше.

Однако эти оценки относятся к так называемому качественному химическому анализу. В случае многокомпонентных систем и необходимости количественного определения их состава методом люминесцентного анализа дело обстоит гораздо сложнее. Как правило, спектры люминесценции сложных органических молекул имеют вид бесструктурных широких полос, и поэтому считается, что это сильно ограничивает селективность и избирательность даже качественного люминесцентного анализа. Тем не менее за последние десятилетия в результате многочисленных исследований отечественных и зарубежных ученых достигнут значительный прогресс как в направлении развития и совершенствования люминесцентного анализа, так и в области исследования люминесценции в целом.

#### 1. ЗАКОНЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Люминесценцией, согласно определению С.И. Вавилова, называют свечение, превышающее по интенсивности собственное тепловое из-

лучение вещества в данном спектральном диапазоне при данной температуре, которое возникает в результате внешнего воздействия на люминофор и характеризуется эффектом “послесвечения”, т.е. люминесценция после внешнего воздействия возникает с временем задержки, значительно превосходящим характерный период колебаний световой волны. Характерное время люминесценции составляет величину, большую по крайней мере  $10^{-12}$ – $10^{-10}$  с.

Необходимым условием возникновения люминесценции является наличие в структуре энергетических уровней запрещенной зоны. По этой причине металлы не обладают люминесценцией. Физическая природа люминесценции по своей сути состоит в излучательных переходах электронов из электронно-возбужденного состояния в основное электронное состояние вещества.

Спектром люминесценции называют зависимость интенсивности люминесцентного излучения от длины волны испускаемого света. В силу эффекта послесвечения спектр люминесценции индивидуального вещества не зависит от способа его возбуждения. Далее мы будем говорить только о фотолюминесценции, т.е. люминесценции, возникающей в результате поглощения возбуждающего света.

Спектры молекулярной люминесценции определяются переходами с поглощением или излучением света между различными электронно-колебательными уровнями молекулы. Вероятности этих переходов определяются принципом Франка–Кондона, суть которого состоит в том, что за время элементарного акта поглощения или излучения кванта света относительное расположение ядер и их кинетическая энергия не изменяются и переход с большей вероятностью происходит на тот электронно-колебательный уровень, который имеет то же значение межъядерного расстояния. Впервые этот принцип был сформулирован в 1925 году Дж. Франком на основе полуклассических представлений, а Э. Кондон в 1926 году дал его квантово-механическую трактовку [1].

Первым законом люминесценции, сформулированным еще в середине XIX века, было правило Стокса–Ломмеля, согласно которому спектр фотолюминесценции сдвинут относительно спектра поглощения в сторону длинных волн. Разница длин волн максимумов спектров поглощения и флуоресценции называется стоксовым сдвигом. Данное явление связано с потерей некоторой части поглощенной световой энергии на тепловое движение. Однако теперь мы знаем, что возможен и обратный процесс, когда излучаемый квант света имеет большую энергию, чем поглощенный. Это явление называется антистоксовой люминесценцией, при которой тепловая энергия

переходит в световую. Таким образом, энергетический КПД фотолюминесценции может превышать 100%, но как показал Л.Д. Ландау, эффективность антистоксовой люминесценции определяется вторым законом термодинамики [2], который накладывает определенные ограничения на его значения:

$$\text{КПД} \leq \left( 1 + \frac{T\Delta S}{E_{\text{возб}}} \right) \cdot 100\%,$$

где  $E_{\text{возб}}$  – поток энергии возбуждающего света, а  $\Delta S$  – разность потоков энтропии люминесценции и возбуждающего света. Следует заметить, что именно С.И. Вавилов обратил внимание Ландау на проблему антистоксовой люминесценции в процессе своей работы над основным законом фотолюминесценции, о котором речь пойдет далее. Впоследствии была опубликована работа, в которой максимальное теоретическое значение КПД оценивалось величиной  $\sim 160\%$  [3]. Заметим также, что несмотря на то, что люминесценция по своей природе является неравновесным процессом, далее мы так или иначе будем использовать термодинамические подходы для ее описания.

В результате большого цикла исследований, проведенных в 20–40-х годах прошлого века С.И. Вавиловым, был сформулирован основной закон люминесценции, устанавливающий зависимость квантового выхода фотолюминесценции от длины волны возбуждающего света [4]. Согласно закону Вавилова, квантовый выход люминесценции постоянен при изменении в широких пределах длины волны возбуждающего света в стоксовой области и падает, если длина волны возбуждающего света лежит в антистоксовой области спектральной полосы поглощения. В соответствии с постоянством квантового выхода энергетический выход люминесценции растет с увеличением длины волны возбуждающего света и падает в антистоксовой области.

Закон Вавилова связан с независимостью спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света и обусловлен быстрой по сравнению с временем жизни электронного возбуждения колебательной релаксацией на каждом электронном уровне. Падение квантового и энергетического выходов при возбуждении люминесценции в антистоксовой области обусловлено уменьшением вероятности электронного перехода на возбужденный уровень, т.е. в антистоксовой области возрастает доля “неактивного” поглощения света. Однако константы скорости флуоресценции и безызлучательного перехода в основное состояние не могут зависеть от того, каким образом молекула оказалась в возбужденном состоянии. Поэтому квантовый выход люминесценции не должен зависеть от длины волны возбуждающего света и в анти-

стоксовой области, если его рассчитывать по отношению к “активному” поглощению.

Физический смысл закона Вавилова состоит в том, что за время жизни люминесценции многоатомная молекула, находящаяся в возбужденном состоянии, приходит в термодинамическое равновесие с окружением и “забывает” о предыстории, связанной с возбуждением, потому что характерное значение константы скорости излучения по крайней мере на 2–3 порядка меньше константы скорости колебательной релаксации. Другими словами, для люминофора поглощение и излучение света являются независимыми между собой процессами. Тем не менее оказалось, что существуют связи между спектрами поглощения и излучения люминофора. Об одной из них – правиле Стокса–Ломмеля мы уже говорили. А в 1931 году В.Л. Лёвшин сформулировал еще одно правило, устанавливающее связь спектров поглощения и люминесценции, согласно которому электронно-колебательные спектры поглощения и люминесценции молекул, представленные в зависимости от волнового числа  $\nu$ , зеркально симметричны относительно частоты электронного перехода [5]. Объяснение зеркальности спектров было дано Д.И. Блохинцевым в 1939 году, из которого следует, что правило Лёвшина выполняется в том случае, когда колебательные частоты молекулы в основном и возбужденном электронных состояниях одинаковы, а прямые и обратные электронные переходы равновероятны [6].

В 1950 году американский ученый Михаэль Каша обобщил описанные выше закономерности люминесценции в виде простого тезиса (правило Каша), согласно которому для органических молекул в конденсированной фазе излучение фотона (люминесценция) всегда происходит с низшего возбужденного уровня данной мультиплетности. Поэтому независимость в целом спектров и квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света можно рассматривать как следствие правила Каша.

## 2. СООТНОШЕНИЕ КЕННАРДА–СТЕПАНОВА–ВАН РОСБРУКА–ШОКЛИ

В 1957 году Б.И. Степанов [7], рассматривая излучательные переходы между равновесно заселенными колебательными подуровнями основного и возбужденного электронных состояний в многоатомных молекулах, спектры люминесценции которых не зависят от длины волны возбуждающего света, получил следующее соотношение между спектрами поглощения,  $\varepsilon(\lambda)$ , и люминесценции,  $f(\lambda)$ :

$$\frac{f(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)} \propto \frac{1}{\lambda^4} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина волны света,  $h$  – постоянная Планка,  $c$  – скорость света,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Это соотношение по форме аналогично формуле Кирхгофа, определяющей универсальную связь между излучательной,  $A(\lambda)$ , и поглощательной,  $B(\lambda)$ , способностями любого материального тела:

$$\frac{A(\lambda)}{B(\lambda)} = P(T, \lambda). \quad (2)$$

Отличие формулы (2) от формулы (1) состоит лишь в том, что в (1) вместо знака равенства стоит знак пропорциональности, и при этом формула Планка  $P(\lambda, T)$  – функция спектрального распределения излучения черного тела представлена в приближении Вина, что вполне естественно, потому что при обычных температурах энергия квантов люминесценции намного больше  $k_B T$ . На первый взгляд, соотношение (1) представляется достаточно неожиданным. Почему для люминесценции, которая по определению является неравновесным излучением, выполняется соотношение, справедливое для равновесного теплового излучения? Здесь следует также вспомнить, что в своей основополагающей работе [8] Кирхгоф особо отметил, что полученное им соотношение (2) “...справедливо только лишь в том случае, когда поток световой энергии, поглощаемый телом, преобразуется в тепло. Таким образом, этот универсальный закон может оказаться недействительным в некоторых частных случаях, например, когда тело испускает свет не в результате теплового движения материи, а в результате какого-то внешнего нетеплового возмущения”. Среди таких частных случаев Кирхгоф выделил различные типы люминесценции.

Тем не менее вывод формулы (1), представленный Степановым в работе [7], достаточно очевиден. Скорость люминесценции и скорость поглощения света на заданной длине волны определяются суммированием скоростей всех элементарных переходов между соответствующими подуровнями возбужденного,  $S_1$ , и основного,  $S_0$ , электронных состояний, приводящих к излучению или поглощению кванта света с энергией  $hc/\lambda$ , как это показано на рис. 1. Следовательно,

$$\frac{f(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)} \propto \frac{\int \rho(E_\lambda^*) A(E_\lambda^*, \lambda) dE_\lambda^*}{\int \rho(E_\lambda) B(E_\lambda, \lambda) dE_\lambda}, \quad (3)$$

где  $\rho(E^*) = N^* g^*(E^*) \exp(-E^*/k_B T)$  и  $\rho(E) = N g(E) \times \exp(-E/k_B T)$  – функции больцмановского распределения заселенности колебательных подуровней нижнего возбужденного,  $S_1$ , и основного,  $S_0$ , электронных состояний;  $g^*(E^*)$  и  $g(E)$  – статистические веса соответствующих уровней

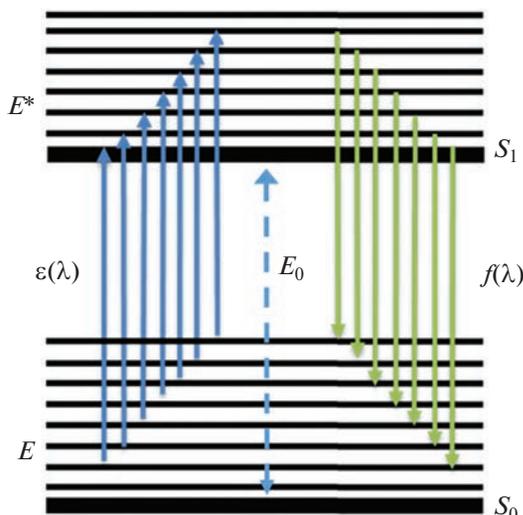


Рис. 1. К выводу формулы Степанова: схема переходов с поглощением и излучением кванта света заданной энергии.

энергии,  $A(E_\lambda^*, \lambda)$  – коэффициент Эйнштейна, определяющий вероятность в единицу времени спонтанного перехода с колебательного подуровня  $E^*$  возбужденного электронного состояния  $S_1$  на колебательный подуровень  $E$  основного электронного состояния  $S_0$  с излучением кванта света с длиной волны  $\lambda$ ;  $B(E_\lambda, \lambda)$  – коэффициент Эйнштейна, определяющий вероятность в единицу времени вынужденного поглощения кванта света с частотой  $\lambda$  с переходом с колебательного подуровня энергии  $E$  основного электронного состояния  $S_0$  на колебательный подуровень энергии  $E^*$  возбужденного электронного состояния  $S_1$ . Отношение коэффициентов Эйнштейна определяется известной формулой:

$$\frac{A(E_\lambda^*, \lambda)}{B(E_\lambda, \lambda)} = \frac{g(E_\lambda)}{g^*(E_\lambda^*)} \frac{8\pi}{\lambda^4}. \quad (4)$$

Для заданной длины волны  $\lambda$  значения энергий  $E$  и  $E^*$  связаны между собой уравнением (рис. 1)

$$E_\lambda^* + E_0 = E_\lambda + hc/\lambda. \quad (5)$$

Проведя в интеграле в числителе формулы (3) замену переменных, согласно (5), и, приняв во внимание (4), приходим к уравнению (1).

Соотношение Степанова в свое время вызвало большой интерес. Появились многочисленные исследования по его экспериментальной проверке, которые показали, что оно выполняется для большинства красителей [9, 10]. Оказалось также, что немного ранее, в 1954 году, Вилли Ван Росбрук и Уильям Шокли получили похожее соотношение

для полупроводников [11], которое также было экспериментально подтверждено [12–15].

В работе [16] было указано, что почти идентичный результат был получен еще в 1918 году в работе Эрла Кеннарда [17] из более общих термодинамических соображений. Тогда этот результат не был воспринят научным сообществом и о нем забыли. Сейчас формулу (1) называют соотношением Кеннарда–Степанова.

В работе [17] Е. Кеннард, исходя из того, что термодинамическое равновесие должно устанавливаться для любых материальных тел, а следовательно, и для люминофоров тоже, предложил следующую более общую формулировку закона Кирхгофа: “Поглощение любого тела при заданной температуре пропорционально сумме термического и люминесцентного излучения тела для каждой длины волны света”. Таким образом, формулу (2) Кеннард переписал в следующем виде:

$$A(\lambda) = h(\lambda) + f(\lambda) = B(\lambda)P(\lambda, T), \quad (6)$$

где  $h(\lambda)$  – термическое излучение, а  $f(\lambda)$  – фотолюминесценция, которая определяется интегральным соотношением

$$f(\lambda) = \int F(\lambda', \lambda)P(\lambda', T)d\lambda', \quad (7)$$

где  $F(\lambda', \lambda)$  – так называемая характеристическая функция люминофора или матрица “возбуждение–люминесценция” (“excitation–emission matrix”), которую можно определить как интенсивность люминесценции на длине волны  $\lambda$  в результате поглощения люминофором единичного потока света на длине волны  $\lambda'$ .

Как далее предположил Кеннард, в силу независимости процессов термического и люминесцентного излучения поглощательную способность тела можно также представить в виде суммы термического и “люминесцентного” поглощения:

$$B(\lambda) = b_h(\lambda) + b_f(\lambda). \quad (8)$$

Согласно принципу детального равновесия скорость поглощения света, отвечающего за люминесценцию, должна быть равна скорости излучения света в виде люминесценции, точно так же как скорость “теплового” поглощения должна быть равна скорости теплового излучения. Однако если для “тепловой” составляющей принцип детального равновесия приводит к равенству скоростей излучения и поглощения на каждой отдельно взятой длине волны света:

$$h(\lambda) = b_h(\lambda)P(\lambda, T), \quad (9)$$

то для фотолюминесценции длина волны излучаемого света в общем случае не равна длине волны поглощаемого света. Поэтому для фотолюминесценции принцип детального равновесия приводит к следующему уравнению:

$$P(\lambda', T)F(\lambda', \lambda) = P(\lambda, T)F(\lambda, \lambda'). \quad (10)$$

Если для люминофора выполняется закон Вавилова о независимости спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света, то из уравнения детального баланса (10) для люминесценции следует соотношение Степанова, так как в этом случае характеристическую функцию люминофора можно представить в виде

$$F(\lambda', \lambda) \propto \varepsilon(\lambda')f(\lambda), \quad (11)$$

и, подставляя выражение (11) в уравнение (10), после небольшого преобразования получим

$$\frac{P(\lambda', T)\varepsilon(\lambda')}{f(\lambda')} = \frac{P(\lambda, T)\varepsilon(\lambda)}{f(\lambda)}.$$

Это равенство может выполняться для всех длин волн  $\lambda$  и  $\lambda'$  только в том случае, если обе части равенства не зависят от длины волны. Отсюда в приближении Вина следует соотношение (1).

### 3. УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ЗАКОН ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Несмотря на фундаментальный характер соотношения (10), оно до самого недавнего времени не привлекало к себе вообще никакого внимания исследователей: во всяком случае, публикаций на эту тему не было. Кроме того, это соотношение не является априорно очевидным и требует более строгого доказательства, потому что если прямой процесс при  $\lambda < \lambda'$  является стоксовой люминесценцией, то обратный процесс будет неизбежно антистоксовой люминесценцией, и в равновесии их скорости должны быть равны. В 1926 году Кеннард предпринял попытку проверить соотношение (10) на модельной системе, используя подход Эйнштейна при выводе формулы Планка [18]. Однако очевидно, что если соотношение (10) действительно является общим для любого люминофора, то должно существовать и его строгое теоретическое доказательство, в котором не используются никакие модельные соображения. В нашей работе [19] впервые был представлен такой вывод и проведена экспериментальная проверка выполнения принципа детального равновесия для люминесценции на примере раствора коллоидных квантовых точек фосфида индия с оболочкой сульфида цинка (InP/ZnS), для которых не выполняется закон Вавилова. Оказалось, что точное выражение для принципа микроскопической обратимости для люминофора, находящегося в термодинамическом равновесии с тепловым излучением, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda_1^4} [1 + n(\lambda_1, T)] n(\lambda_1, T) F(\lambda_1, \lambda_2, t) = \\ = \frac{1}{\lambda_2^4} [1 + n(\lambda_2, T)] n(\lambda_2, T) F(\lambda_2, \lambda_1, t), \end{aligned} \quad (12)$$

где  $n(\lambda, T)$  – среднее число фотонов в заданной моде с длиной волны  $\lambda$  согласно статистике Бозе–Эйнштейна, а  $F(\lambda', \lambda, t)$  – зависящая от времени характеристическая функция люминофора, определяющая интенсивность люминесценции на длине волны  $\lambda$  в момент времени  $t$  после действия дельта-импульса возбуждающего света с длиной волны  $\lambda'$ .

Строго говоря, формула (12) выражает не принцип детального равновесия, а равенство вероятностей двух процессов: индуцированного флуктуацией теплового фона на длине волны  $\lambda_1$  излучения люминофора на длине волны  $\lambda_2$  и индуцированного флуктуацией теплового фона на длине волны  $\lambda_2$  излучения люминофора на длине волны  $\lambda_1$ . Это следует из того, что в соответствии со статистикой Бозе–Эйнштейна дисперсия флуктуации теплового излучения на длине волны  $\lambda$  пропорциональна  $[1 + n(\lambda, T)]n(\lambda, T)$ .

При  $n(\lambda, T) \ll 1$  формулу (12) можно переписать в виде

$$\frac{PL(\lambda_0, \lambda, t)}{PLE(\lambda, \lambda_0, t)} \approx \frac{P(\lambda, T)}{P(\lambda_0, T)} \approx \frac{\lambda_0^4}{\lambda^4} \exp \left[ \frac{hc}{k_B T} \left( \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) \right], \quad (13)$$

где  $PL(\lambda_0, \lambda, t)$  – спектр люминесценции при возбуждении на длине волны  $\lambda_0$ , измеряемый в момент времени  $t$  после действия дельта-импульса возбуждающего света;  $PLE(\lambda, \lambda_0, t)$  – спектр возбуждения люминесценции при наблюдении на длине волны  $\lambda_0$ , измеряемый в момент времени  $t$  после действия дельта-импульса возбуждающего света с длиной волны  $\lambda$ .

Таким образом, уравнение (13) есть математическое выражение нового универсального закона фотолюминесценции, в соответствии с которым для любого люминесцирующего тела отношение спектра люминесценции  $PL(\lambda_0, \lambda, t)$  в момент времени  $t$  при возбуждении на заданной длине волны  $\lambda_0$  к спектру возбуждения люминесценции  $PLE(\lambda, \lambda_0, t)$  при наблюдении в тот же момент времени  $t$  на той же длине волны  $\lambda_0$  является универсальной функцией, определяемой спектром излучения абсолютно черного тела,  $P(\lambda, T)$  [20].

Теперь рассмотрим уравнение (12) при фиксированных значениях  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  только как функцию времени и представим его в следующем виде:

$$\frac{F(\lambda_1, \lambda_2, t)}{F(\lambda_2, \lambda_1, t)} = \frac{P(\lambda_2, T)}{P(\lambda_1, T)}. \quad (14)$$

Зависящая от времени характеристическая функция люминофора  $F(\lambda_1, \lambda_2, t)$  при фиксированных значениях аргументов  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  представляет собой функцию затухания люминесценции на длине волны  $\lambda_2$  при возбуждении дельта-импульсом света с длиной волны  $\lambda_1$ , а  $F(\lambda_2, \lambda_1, t)$  – кинетическую функцию затухания флуоресценции на

длине волны  $\lambda_1$  при возбуждении дельта-импульсом света с длиной волны  $\lambda_2$ . Так как правая часть уравнения (14) не зависит от времени, то кинетические кривые затухания люминесценции при перестановке длин волн возбуждения и наблюдения должны совпадать.

В работе [21] мы провели экспериментальную проверку этого теоретического вывода для наноразмерных кластеров коллоидных квантовых точек InP/ZnS, люминесцентные свойства которых кроме всего прочего определяются безызлучательным ферстеровским переносом энергии внутри кластера, состоящего из  $10^3$ – $10^4$  отдельных наночастиц. Кинетика затухания люминесценции в этом случае является неэкспоненциальной и зависит от длины волны возбуждения, но при этом инвариантность кинетики спада люминесценции при перестановке длин волн возбуждения и наблюдения выполнялась достаточно точно.

Одним из практических применений уравнения (13) может быть дистанционное определение температуры с помощью регистрации фотолюминесценции. Действительно, если выбрать некоторую длину волны  $\lambda_0$  и измерить спектр фотолюминесценции при возбуждении на этой длине волны,  $PL_0(\lambda) \equiv EEM(\lambda_0, \lambda)$ , и спектр возбуждения фотолюминесценции при наблюдении на этой же длине волны,  $PLe_0(\lambda) \equiv EEM(\lambda, \lambda_0)$ , то можно построить следующую зависимость от обратной длины волны:

$$\ln \left( \frac{PL_0(\lambda) \lambda^4}{PLe_0(\lambda) \lambda_0^4} \right) = \frac{hc}{\lambda_0 k_B T} - \frac{hc}{k_B T \lambda}.$$

По тангенсу угла наклона графика зависимости от обратной длины волны логарифма отношения спектра люминесценции  $PL_0(\lambda) \equiv PL(\lambda_0, \lambda)$  к спектру возбуждения люминесценции  $PLe_0(\lambda) \equiv PLe(\lambda, \lambda_0, t)$ , умноженного на  $(\lambda/\lambda_0)^4$ , вычисляется температура  $T$ .

#### 4. СПЕКТРАЛЬНЫЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ АНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В идеале спектральный анализ многокомпонентной системы должен давать спектры отдельных компонент и их вклады в спектр смеси. Одним из наиболее распространенных видов спектрального анализа является анализ с использованием оптических спектров поглощения или спектров люминесценции многокомпонентной системы. Сложность решения задачи анализа зависит от наличия априорной информации относительно спектров поглощения или люминесценции отдельных компонент, при этом люминесцентные данные и данные спектров поглощения рассматриваются независимо друг от друга. И в том, и в

другом случае, если не известны спектры отдельных компонент, то для решения задачи анализа необходимо иметь набор независимых экспериментальных данных с разным соотношением этих компонент. Этот набор данных может быть результатом определенного внешнего воздействия на исследуемую многокомпонентную систему. Примером такого воздействия может быть, например, фотохимическое превращение одних компонент системы в другие при облучении светом. В наших работах [22–24] путем применения метода сингулярного разложения к набору экспериментальных спектров трехкомпонентной смеси продуктов реакций фотоизомеризации и фотоциклизации обнаружен одноквантовый процесс образования *транс*-1,2-ди(2-нафтил)этилена (ДНЭ) при фотолизе *4a,4b*-дигидробензфенантрена. Необычным эффектом в этом экспериментальном исследовании было то, что процесс *цис-транс*-фотоизомеризации происходил при поглощении кванта света с энергией, существенно меньшей, чем барьер реакции *цис-транс*-перехода.

Существенным шагом в люминесцентном анализе многокомпонентных систем был переход к совместному анализу спектров люминесценции и поглощения путем рассмотрения матрицы “возбуждение–люминесценция”. Впервые на важность матрицы “возбуждение–люминесценция” для люминесцентного анализа многокомпонентных систем было обращено внимание в работе [25]. Действительно, измерение матрицы “возбуждение–люминесценция” для смеси всего лишь одного состава сразу позволяет определить число независимых компонент. Дальнейшее развитие этого подхода показало плодотворность применения матрицы “возбуждение–люминесценция” к анализу многокомпонентных систем [26–29].

Универсальное соотношение (13) открывает новые возможности для спектрально-люминесцентного анализа многокомпонентных систем матрицы “возбуждение–люминесценция”, которую для смеси простых фотолюминофоров, подчиняющихся закону Вавилова, можно представить в виде

$$F(\lambda_{ex}, \lambda_{em}) = \sum_i PLe_i(\lambda_{ex}) PL_i(\lambda_{em}),$$

где  $PL_i(\lambda)$  и  $PLe_i(\lambda)$  – некоторым образом нормированные спектры люминесценции и возбуждения люминесценции отдельных компонент смеси, нумеруемые индексом “*i*”. Часто из эксперимента известна функция  $F(\lambda_{ex}, \lambda_{em})$ , но требуется знать (с точностью до множителя) функции  $PL_i(\lambda)$  и  $PLe_i(\lambda)$ . Эту задачу можно пытаться решать с помощью неотрицательного матричного разложения [30]:

$$A \approx XY, \tag{15}$$

где  $A$ ,  $X$  и  $Y$  есть матрицы, задающие в табличном виде соответственно функции  $F(\lambda_{ex}, \lambda_{em})$ ,  $PL_i(\lambda)$

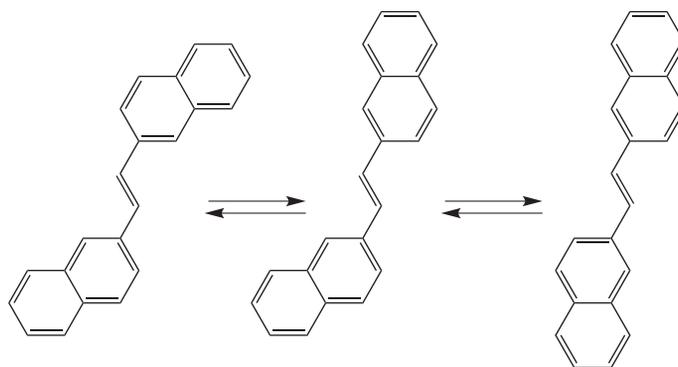


Рис. 2. Конформеры *транс*-1,2-ди(2-нафтил)этилена.

и  $PL_i(\lambda)$ : столбцы матриц  $A$  и  $X$  задают спектры возбуждения люминесценции, а строки матриц  $A$  и  $Y$  — спектры люминесценции; количество столбцов матрицы  $X$  равно количеству строк матрицы  $Y$  и количеству компонент смеси; при разложении (15) налагается условие, что компоненты матриц  $X$  и  $Y$  являются неотрицательными. Однако неотрицательное матричное разложение обладает тем недостатком, что оно обычно не является единственным. Действительно, если, скажем, некоторая пара матриц  $X$  и  $Y$  является искомым разложением, то пара матриц вида  $XP$ ,  $P^{-1}Y$  также будет им являться для любых обратимых матриц  $P$ , не нарушающих требование неотрицательности искомого разложения. Использование уравнения (12) может смягчить проблему неоднозначности решения за счет сведения ее к нахождению симметричного неотрицательного матричного разложения:

$$W \approx HH^T, \quad (16)$$

где  $W$  есть заданная матрица, а  $H$  — искомая матрица с неотрицательными элементами. Действительно, из уравнения (12) видно, что выражение

$$\frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2} \exp \left\{ \frac{hc}{2k_B T} \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \right\} F(\lambda_1, \lambda_2)$$

является симметричным относительно перестановки длин волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  и поэтому его табличное представление может быть использовано в качестве матрицы  $W$ . Затем найденная из разложения (16) матрица  $H$  может быть использована для вычисления функций  $PL_i(\lambda)$  и  $PLE_i(\lambda)$ .

## 5. КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ ДИАРИЛЭТИЛЕНОВ И НАРУШЕНИЕ ЗАКОНА ВАВИЛОВА

Как уже было сказано выше, для большинства известных люминофоров при обычных условиях спектр люминесценции и ее квантовый выход не зависят от длины волны возбуждения, а кинетика

распада возбужденного состояния является моноэкспоненциальной с характерным временем, также не зависящим от длины волны возбуждения. Однако, как будет подробно изложено далее, для *транс*-изомеров диарилэтиленов (ДАЭ) закон Вавилова не выполняется; при этом наблюдается неэкспоненциальная кинетика затухания люминесценции и существенная зависимость спектров и квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света. Как оказалось, это обусловлено наличием конформационной изомерии в *транс*-ДАЭ.

На рис. 2 показаны три конформера *транс*-1,2-ди(2-нафтил)этилена, между которыми устанавливается термическое равновесие в основном состоянии за счет вращения арильных фрагментов молекулы вокруг одинарных связей. Барьер вращения составляет всего несколько сотых долей эВ. Однако в электронно-возбужденном состоянии величина барьера вращения арильного фрагмента вокруг одинарной связи значительно повышается за счет ослабления центральной этиленовой связи и перераспределения электронной плотности на соседние одинарные связи. Поэтому переход между различными конформациями молекулы люминофора в возбужденном состоянии по времени происходит гораздо медленнее распада этого состояния, и с точки зрения процесса люминесценции каждая конформация может фактически рассматриваться как независимое индивидуальное соединение. А поскольку различные конформации молекул обладают различными спектральными характеристиками, то в этом случае для всей системы будет наблюдаться зависимость характеристик люминесценции от длины волны возбуждения.

Впервые на аномальные люминесцентные свойства ДНЭ, обусловленные конформационной изомерией, было обращено внимание в наших работах [31, 32], а потом в 1980-х годах эффект был многократно подтвержден (см. обзоры [33, 34] и статью [35]), а в работе [36] даже удалось с помощью определенным образом модифициро-

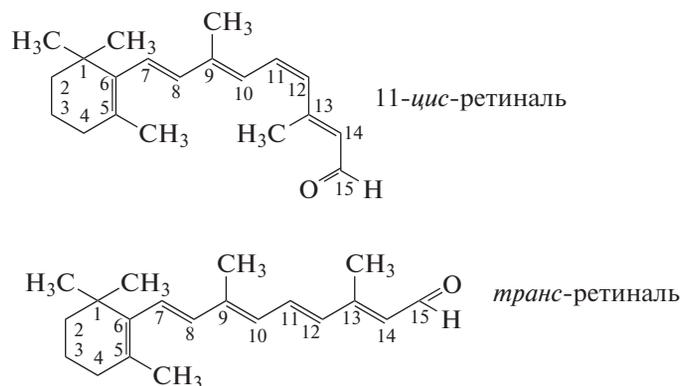


Рис. 3. Схема *цис-транс*-фотоизомеризации хромофорной группы родопсина.

ванного метода главных компонент получить спектры люминесценции отдельных конформеров. В 2002 году вышла работа [37], в которой тем же методом наряду со спектрами люминесценции отдельных конформеров были получены также их спектры возбуждения, а в 2018 году в нашей работе [38] спектры поглощения и люминесценции отдельных конформеров ДНЭ были установлены путем анализа матрицы “возбуждение—люминесценция”.

В конечном счете исследования по конформационной изомерии позволили найти очень элегантный подход к изучению необычных механизмов фотоизомеризации арильных производных этилена, о чем речь пойдет в следующем разделе.

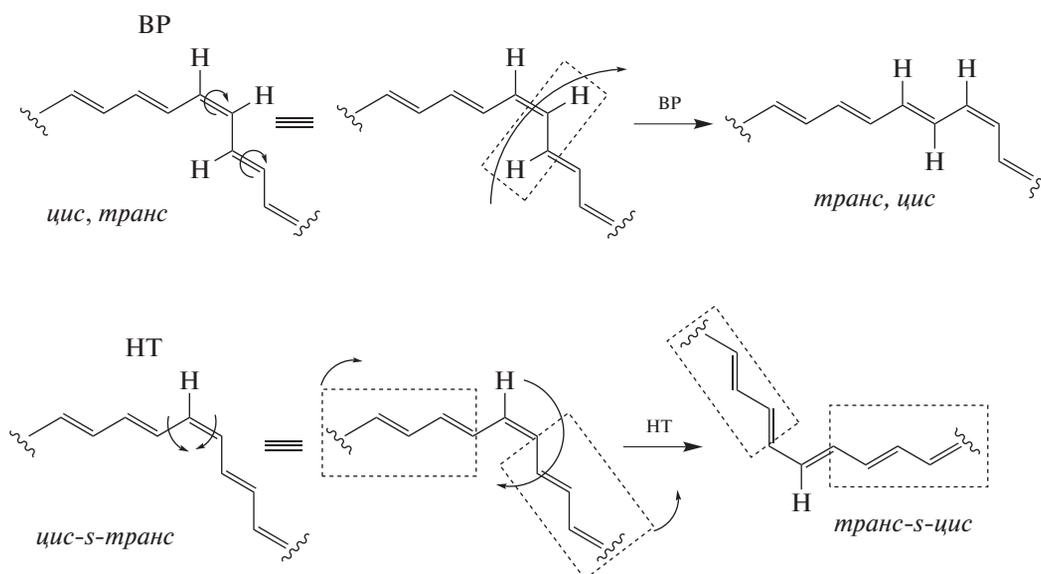
## 6. МЕХАНИЗМ “HULA-TWIST” ЦИС-ТРАНС-ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ ДИАРИЛЭТИЛЕНОВ

*Цис-транс*-фотоизомеризация является одной из основных реакций в фотохимии, которая выполняет роль “спускового крючка” для ряда важных биохимических процессов. Одним из таких наиболее известных процессов является фоторецепция. При поглощении света в зрительном белке родопсине его хромофорная группа (11-*цис*-ретиаль) изомеризуется, переходя в *транс*-форму (рис. 3), и запускает цепь биохимических реакций, которые сопровождаются изменением проницаемости мембран в палочках и колбочках сетчатки глаза и создают потенциал действия, приводящий в конечном итоге к возникновению соответствующего нервного импульса.

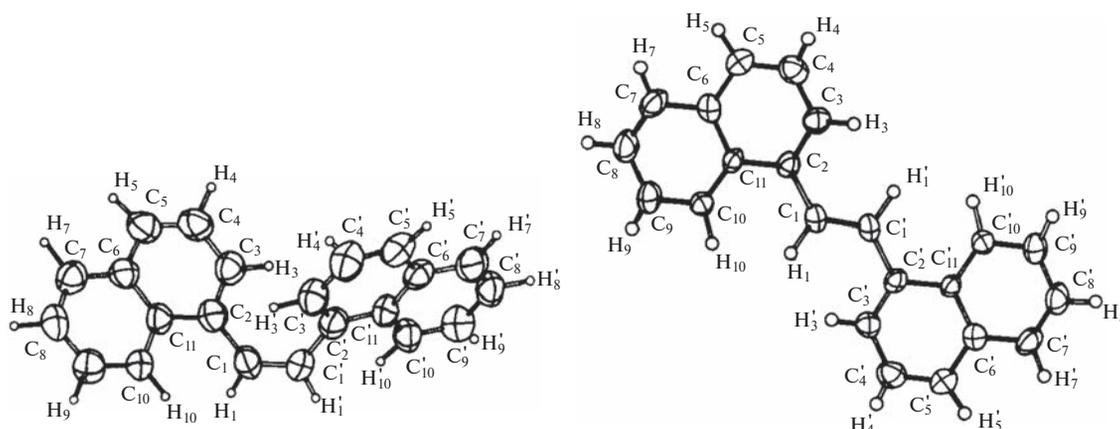
Всегда считалось, что механизм *цис-транс*-фотоизомеризации представляет собой вращение соответствующего фрагмента молекулы вокруг этиленовой связи: так называемый механизм OBF (one bond flip). При фотовозбуждении С=C-связь значительно ослабляется и барьер вращения, составляющий в основном состоянии вели-

чину  $\sim 10^2$  кДж/моль, становится сравнимым с тепловой энергией: 2–3 кДж/моль. Однако, как показали времяразрешенные измерения, *цис-транс*-переход в ретинале происходит в субпикосекундном интервале времен. В работе [39] приводятся данные, полученные при возбуждении ретиналя импульсом света с длиной волны 500 нм и длительностью 35 фс, свидетельствующие о том, что характерное время *цис-транс*-превращения хромофора ретиналя в родопсине составляет величину порядка 200 фс. Фактически это самая быстрая известная в настоящее время фотохимическая реакция. Возникает естественный вопрос: как за такое короткое время может произойти вращение такого большого фрагмента молекулы в стесненных условиях белковой молекулы родопсина? В 1976 году Варшел постулировал механизм “велосипедной педали” [40], в котором две соседних одинарных С–Н-связи, находящихся между двумя чередующимися двойными связями, вращаются согласованно (рис. 4). Конечным результатом является одновременная изомеризация двух связей, при этом лишь небольшая часть хромофора подвергается внеплоскостному вращению. Очевидно, что для этого требуется меньший объем, чем просто для вращения вокруг этиленовой связи, но все равно не ясно, как это может произойти за 0.1 пс.

В 1985 году был предложен еще один оригинальный механизм фотоизомеризации, получивший название “hula-twist” (НТ), в котором соседняя пара одинарных и двойных связей вращается одновременно [41, 42]. Этот механизм предполагает, что только одна группа СН этиленовой связи вращается с выходом из плоскости молекулы, а заместители реорганизуются, оставаясь в плоскости (рис. 4). Прямым экспериментальным доказательством принципиальной возможности НТ-механизма фотоизомеризации оказалась наша работа, опубликованная двумя годами раньше [35], в которой обсуждался процесс фотохимического получения неравновесной концентрации



**Рис. 4.** Два альтернативных механизма *цис-транс*-фотоизмеризации 11-*цис*-ретинала; BP – bicycle-pedal, HT – hula-twist.



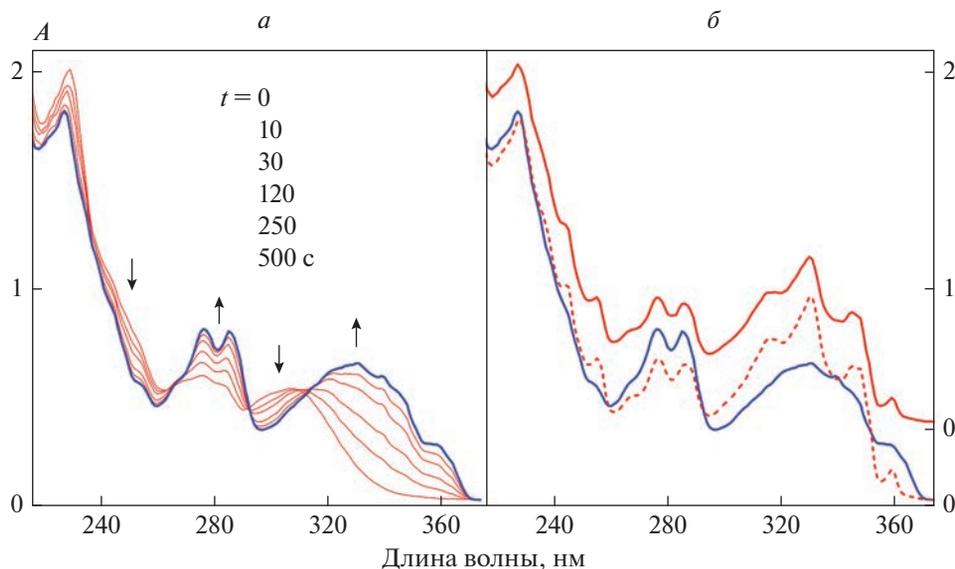
**Рис. 5.** Структура *цис*-изомера (слева) и *транс*-изомера (справа) 1,2-ди(1-нафтил)этилена в кристаллической решетке по данным рентгеноструктурного анализа [43].

конформеров диарилэтиленов в стеклообразных растворах при 77 К. Суть работы сводилась к следующему. Как было установлено ранее, в стеклообразных растворах фотоизмеризация диарилэтиленов является необратимой и протекает только в сторону образования *транс*-формы. Это объяснялось тем, что в силу стерической напряженности *цис*-изомера и его существенно непланарной структуры *цис*-форма занимает в стеклообразной матрице больший объем, чем *транс*-изомер (рис. 5). Таким образом, непланарная молекула *цис*-изомера как бы запасает некоторый свободный объем для изомеризации, которая в конечном счете происходит с уменьшением молекулярного объема. В то же время обратный процесс, т.е. *транс*-

*цис*-фотоизмеризация, должен идти с увеличением молекулярного объема, и поэтому в твердой стеклообразной матрице не происходит.

В нашей работе [35] было показано, что спектры поглощения и люминесценции *транс*-формы, полученной в результате *цис-транс*-фотоизмеризации в стеклообразных растворах, существенно отличаются от спектров *транс*-изомеров, полученных путем охлаждения жидкого раствора *транс*-изомеров до 77 К. Два годами позже это же исследование было проведено в работе [44].

Мы объяснили это явление тем, что в процессе *цис-транс*-фотоизмеризации в стеклообразных растворах образуется другой (неравновесный) состав конформеров *транс*-формы. Действительно,



**Рис. 6.** Спектры поглощения 1-фенил-(2-нафтил)этилена. *a* – Кинетика в процессе облучения при 77 К в твердом стеклообразном растворе *цис*-изомера (красные кривые); конечный спектр, соответствующий *транс*-форме, показан жирной синей кривой. *б* – Спектр поглощения конечного продукта (*транс*-изомера), полученного в процессе облучения (сплошная синяя линия), изменение спектра поглощения при нагревании до 200 К (штриховая красная линия) и в результате последующего охлаждения до 77 К (сплошная красная линия) [45].

если после *цис-транс*-фотоизомеризации в стеклообразном растворе постепенно повышать температуру последнего, то спектры изменяются и в конечном счете система приходит к равновесному конформационному составу (рис. 6).

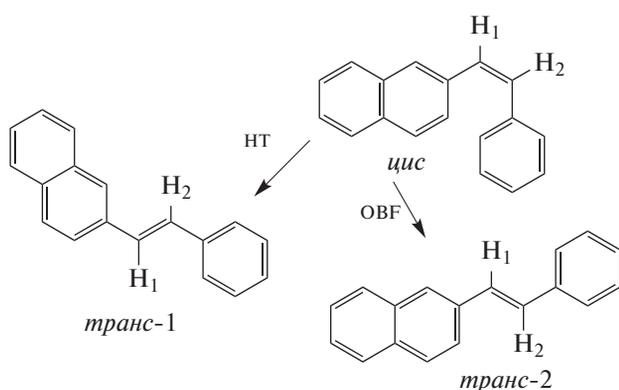
Прочитав нашу статью [35], профессор Роберт Лю (Robert Liu), предложивший новый механизм НТ *цис-транс*-фотоизомеризации, понял, что детальный анализ неравновесного состава конформеров может быть прямым экспериментальным подтверждением того или иного механизма *цис-транс*-фотоизомеризации в стеклообразных растворах. Это следует из того, что конформацион-

ная структура *транс*-изомера, получающаяся в результате *цис-транс*-фотоизомеризации, зависит от того, по какому механизму, ОВФ или НТ, происходит переход из *цис*-изомера в *транс*-изомер. Это наглядно продемонстрировано на примере фенил-(2-нафтил)этилена (рис. 7).

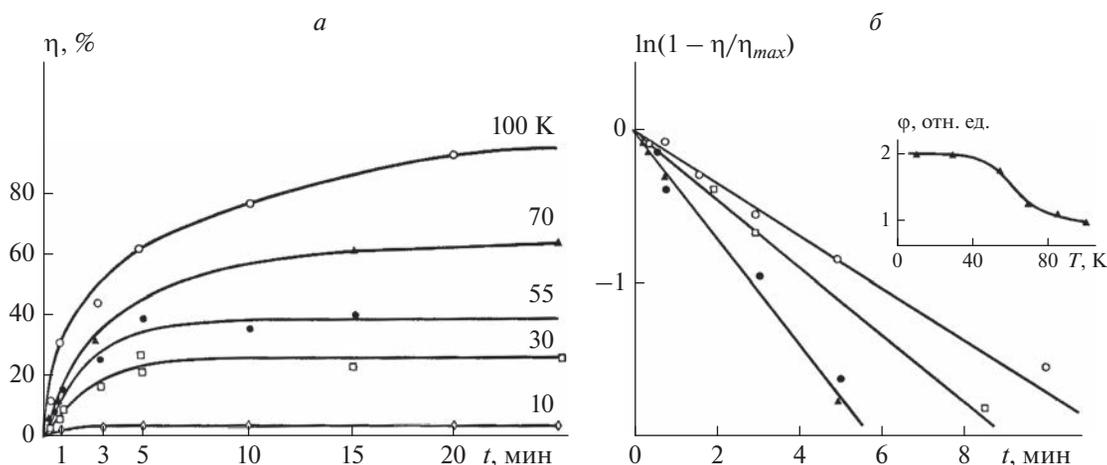
Последовавший за этим большой цикл работ убедительно показал, что механизм НТ действительно реализуется для различных производных этилена и дает новую основу для понимания механизма фоторецепции, а также и ряда других биохимических процессов [45–50].

### 7. ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ В ЭТАНОЛЬНЫХ СТЕКЛАХ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 4.2–100 К

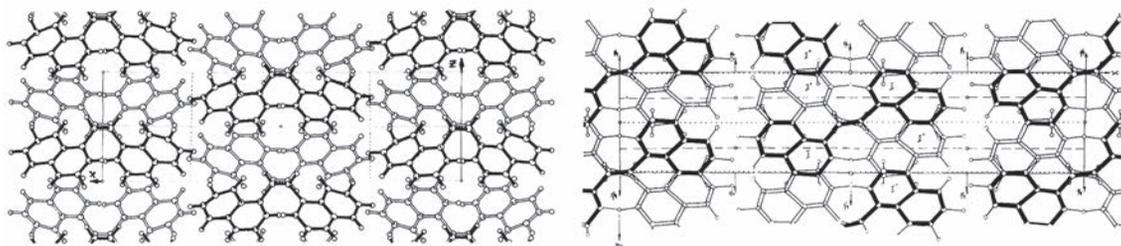
Отметим еще один немаловажный аспект исследований *цис-транс*-фотоизомеризации в стеклообразных растворах, состоящий в том, что эту реакцию можно использовать как тест на структурную неоднородность стеклообразного состояния вещества. Описанные выше исследования проводились в этанольных стеклах при 77 К, что примерно соответствует температуре стеклования этих оптически прозрачных матриц. А что же произойдет, если температура твердого раствора будет существенно ниже точки стеклования? В работе [51] мы провели исследования *цис-транс*-фотоизомеризации в этанольных стеклах в интервале температур 4.2–100 К.



**Рис. 7.** Схема *цис-транс*-фотоизомеризации ДАЭ: если изомеризация идет по механизму НТ, то получается *транс*-изомер в конформации 1, а если по механизму ОВФ – то *транс*-изомер в конформации 2.



**Рис. 8.** Кинетика *цис-транс*-фотоизмеризации в этанольных стеклах при различных температурах в линейных (а) и полуделогарифмических (б) координатах. На вставке показана зависимость относительного квантового выхода фотоизмеризации,  $\phi$ , от температуры.



**Рис. 9.** Кристаллическая структура монокристаллов *цис*-изомера (слева) и *транс*-изомера (справа) 1,2-ди(1-нафтил)этилена.

Оказалось, что с понижением температуры уменьшается максимальный выход *транс*-изомеров  $\eta_{max}$  (рис. 8а). Это говорит о том, что при снижении температуры уменьшается доля молекул, способных к фотоизмеризации, которая определяется наличием в стекле микрогетерогенных областей с достаточно высокой молекулярной подвижностью, в то время как квантовый выход фотоизмеризации в расчете на долю изомеризующихся молекул даже увеличивается с понижением температуры (рис. 8б). Заметим, что при 4.2 К наблюдается заметная глубина превращения с  $\eta_{max} = 3\%$ . Сам факт наблюдения в твердой фазе при столь низких температурах фотоизмеризации свидетельствует о сохранении в стеклообразных растворах “жидкоподобных” областей, так что уменьшение  $\eta_{max}$  при понижении температуры раствора обусловлено уменьшением их объемной доли.

## 8. ЦИС-ТРАНС-ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

В 1978 году в работе [52] нами было показано, что в кристаллическом и аморфном состояниях

диарилэтиленов, так же как и в стеклообразных растворах, имеет место реакция *цис-транс*-фотоизмеризации. При этом обратная реакция не идет, а в аморфном состоянии наблюдается и фотоиницированный фазовый переход – кристаллизация переохлажденного аморфного состояния диарилэтилена [53–58].

Механизм *цис-транс*-фотоизмеризации в монокристаллах диарилэтиленов был установлен нами в результате проведения комплексного кристаллохимического исследования и люминесцентного анализа [43]. Оказалось, что в монокристаллах размером 2–3 мкм *цис-транс*-фотоизмеризация идет без разрушения кристаллической решетки вещества.

Можно предположить, что, по-видимому, реакция происходит непосредственно в узлах кристаллической решетки, но при этом, как показали рентгеноструктурные исследования, конформационная структура *цис*- и *транс*-изомеров соответствует механизму ОВФ (рис. 9). Довольно очевидно, что для вращения нафтильного фрагмента явно не хватает свободного пространства в

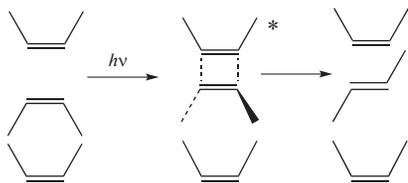


Рис. 10. Две стадии механизма *цис-транс*-фотоизомеризации в монокристаллах.

достаточно плотно упакованной кристаллической решетке.

Предложенный нами механизм реакции включает две стадии (рис. 10): первая стадия – это поглощение кванта света *цис*-изомером и образование нестабильного циклобутанового димера в электронно-возбужденном состоянии, а вторая – вращение нафтильного фрагмента молекулы в возбужденном димерном комплексе с образованием *транс*-изомера и затем дезактивация возбужденного состояния димера с образованием *транс*-изомера в основном электронном состоянии.

### 9. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И КИНЕТИКА ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Достаточно необычным представляется кинетический аспект протекания *цис-транс*-фотоизомеризации в кристаллическом и аморфном состояниях, а именно в изменении во времени люминесценции и концентрации *транс*-изомера (рис. 11). Он состоит в том, что кинетические зависимости изменения люминесценции и концентрации *транс*-изомера в твердой фазе существенно разные. В нашей работе [59] было показано, что при облучении светом в кристалле происходит не только *цис-транс*-фотоизомеризация, но и миграция электронного возбуждения по узлам кристаллической решетки.

Решение этой достаточно сложной кинетической задачи приводит к следующей зависимости интенсивности люминесценции  $F(\eta)$  от глубины превращения  $\eta$  – относительной доли молекул *транс*-изомера в твердой фазе:

$$F(\eta) = \frac{J\beta\eta}{\alpha + \gamma - \eta(\gamma + \alpha - \beta)},$$

где  $J$  – скорость поглощения света кристаллом в расчете на одну молекулу,  $\gamma$  – квантовый выход *цис-транс*-фотоизомеризации отдельной взятой молекулы *цис*-изомера,  $\alpha$  и  $\beta$  – вероятности внутримолекулярной дезактивации возбужденного состояния находящихся в кристаллической решетке молекул *цис*- и *транс*-изомеров соответственно. Величины  $(1 - \alpha - \gamma)$  и  $(1 - \beta)$  определяют вероятности передачи возбуждения на соседний узел кристаллической решетки от молекул

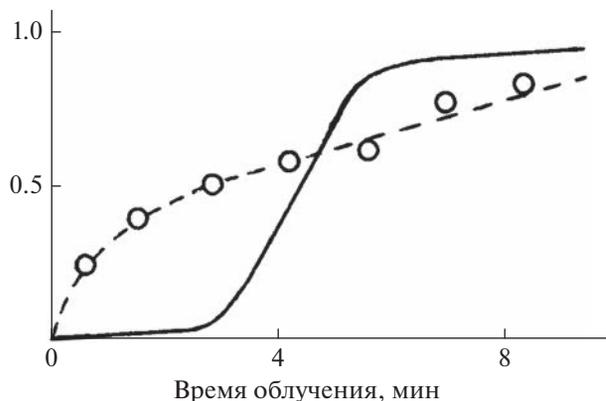


Рис. 11. Кинетика изменения фотолюминесценции (сплошная кривая) и концентрации *транс*-изомера в процессе облучения *цис*-изомера в твердом состоянии.

*цис*- и *транс*-изомеров соответственно. Таким образом, *цис-транс*-фотоизомеризация в кристалле происходит не только в результате поглощения кванта света непосредственно молекулой *цис*-изомера, но и в результате переноса энергии электронного возбуждения с соседних молекул *цис*- или *транс*-изомеров. Именно этим обстоятельством определяется необычное изменение во времени люминесценции и концентрации *транс*-изомера.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог данной обзорной работы, следует отметить, что люминесцентный анализ является достаточно простым, удобным и эффективным методом для изучения кинетики химических и особенно фотохимических превращений в конденсированной фазе. Люминесцентный метод позволяет регистрировать кинетику химических реакций в масштабе реального времени, а также с достаточно высоким временным разрешением, предельное значение которого определяется характерным временем электронных возбужденных состояний, т.е. вплоть до  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  с. Последнего вопроса мы практически не касались в данном обзоре, потому что это вообще отдельная и достаточно обширная тема, хотя время жизни люминесценции является очень важной характеристикой с точки зрения химического анализа.

Применение современных математических методов обработки спектральных данных, включая совместную обработку спектров поглощения и люминесценции на основе метода матрицы “возбуждение–люминесценция”, дало существенное продвижение и развитие новых направлений люминесцентного анализа за последние несколько десятилетий.

Существенно новые перспективы в развитии люминесцентного анализа появились буквально в последние несколько лет в связи с открытием универсального соотношения между спектрами люминесценции и возбуждения люминесценции, что позволяет симметризовать матрицу “возбуждения—люминесценция” и тем самым реализовать чрезвычайно эффективные методы разложения матрицы “возбуждения—люминесценция” многокомпонентных систем на ее составляющие, т.е. фактически найден эффективный способ решения основной задачи люминесцентного спектрального анализа. Однако в этом направлении предстоит еще много поработать, сейчас у нас есть пока только общее понимание того, куда двигаться дальше, а разработка новых алгоритмов и экспериментальная проверка их эффективности требуют немалых усилий.

В заключение я хотел бы выразить глубокую благодарность все тем, с кем мне посчастливилось вместе работать на протяжении этих 50 лет и, конечно, в первую очередь — моему научному руководителю академику Михаилу Владимировичу Алфимову, а также сотрудникам моей лаборатории, которые в разное время работали и внесли неоценимый вклад в те исследования, о которых было упомянуто в этом обзоре, в том числе Бричкину Сергею Борисовичу, Гадамской Анне Владимировне, Иванченко Антонине Григорьевне, Кварацхелии Татьяне Георгиевне, Казакову Сергею Петровичу, Мартыяновой Елене Геннадьевне, Попову Леониду Сергеевичу, Рачинскому Александру Геннадьевичу, Спиринову Максиму Геннадьевичу, Товстуну Сергею Александровичу, Шевченко Геннадию Александровичу, а также моим коллегам из других лабораторий: Алдошину Сергею Михайловичу, Галашину Анатолию Евгеньевичу, Кузьмину Владимиру Александровичу, Рябенко Александру Григорьевичу, Филиппову Павлу Геннадьевичу и многим другим, с которыми мне так или иначе довелось общаться по работе за эти годы.

Автор благодарит С.А. Товстуну за помощь в оформлении обзора и полезную дискуссию при обсуждении его содержания.

Работа выполнена по теме госзадания № АААА-А19-119070790003-7.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондон Э.Ю. // Успехи физ. наук. 1948. Т. 35. С. 35.
2. Landau L. // J. Phys. (Moscow). 1946. V. 10. P. 503.
3. Чукова Ю.П. // Письма в ЖЭТФ. 1969. Т. 10. С. 458.
4. Степанов Б.И. // Успехи физ. наук. 1956. Т. 58. С. 3.
5. Левшин В.Л. // ЖФХ. 1931. Т. 2. С. 641.
6. Блохинцев Д.И. // ЖЭТФ. 1939. Т. 9. С. 459.
7. Степанов Б.И. // Докл. Акад. наук СССР. 1957. Т. 112. С. 839.
8. Kirchhoff G. // Annalen der Physik. 1860. V. 185. P. 275.
9. Ketskeméty I., Dombi J., Horvai R. // Acta Phys. Acad. Sci. Hungaricae. 1960. V. 12. P. 263.
10. Левшин В.Л. // ЖПС. 1967. Т. 7. № 4. С. 466.
11. van Roosbroeck W., Shockley W. // Phys. Rev. 1954. V. 94. P. 1558.
12. Ihara T., Maruyama S., Yoshita M. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. 033307.
13. Temkin H., Keramidis V.G., Pollack M.A., Wagner W.R. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 1574.
14. Muth J.F., Lee J.H., Shmagin I.K. et al. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 2572.
15. Ullrich B., Munshi S.R., Brown G.J. // Semicond. Sci. Technol. 2007. V. 22. P. 1174.
16. Мазуренко Ю.Т., Непорент Б.С. // Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 12. № 5. С. 571.
17. Kennard E.H. // Phys. Rev. 1918. V. 11. P. 29.
18. Kennard E.H. // Phys. Rev. 1926. V. 28. P. 672.
19. Tovstun S.A., Razumov V.F., Spirin M.G., Martyanova E.G., Brichkin S.B. // J. Lumin. 2017. V. 190. P. 436.
20. Разумов В.Ф. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 654.
21. Разумов В.Ф., Товстун С.А., Кузьмин В.А. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. С. 307.
22. Разумов В.Ф., Казаков С.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. С. 2366.
23. Разумов В.Ф., Казаков С.П., Рябенко А.А. // Оптика и спектроскопия. 1999. Т. 86. № 4. С. 604.
24. Казаков С.П., Разумов В.Ф., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. С. 283.
25. G. Weber // Nature. 1961. V. 190. P. 27.
26. Warner I.M., Christian G.D., Davidson E.R., Callis J.B. // Anal. Chem. 1977. V. 49. P. 564.
27. Ji Ji R.D., Andersson G.G., Booksh K.S. // J. Chemometrics. 2000. V. 14. P. 171.
28. Andersen C.M., Bro R. // J. Chemometrics. 2003. V. 17. P. 200.
29. Маслов Н.А., Панаева Е.О. // Письма в ЖТФ. 2016. № 14. С. 7.
30. Lee D.D., Seung H.S. // Nature. 1999. V. 401. P. 788.
31. Sheck Yu.B., Kovalenko N.P., Alfimov M.V. // J. Lumin. 1977. V. 15. P. 157.
32. Разумов В.Ф., Алфимов М.В., Шевченко Г.А., Коваленко Н.П. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 4. С. 885.
33. Mazzucato U., Momicchioli F. // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 1679.
34. Разумов В.Ф., Алфимов М.В. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2003. Т. 48. № 6. С. 28.
35. Alfimov M.V., Razumov V.F., Rachinsky A.G., Listvan V.N., Sheck Yu.B. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 101. P. 593.
36. Sun Ya.-P., Sears D.F., Saltiel J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 6974.
37. Bartocci G., Spalletti A. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 7068.
38. Гадамская А.В., Разумов В.Ф., Товстун С.А. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 267.
39. Wang Q., Schoenlein R.W., Peteanu L.A., Mathies R.A., Shank C.V. // Science. 1994. V. 266. P. 422.

40. *Warchel A.* // Nature. 1976. V. 260. P. 679.
41. *Liu R.S.H., Asato A.E.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1985. V. 82. P. 259.
42. *Liu R.S.H., Brown D.T.* // Acc. Chem. Res. 1986. V. 19. P. 42.
43. *Aldoshin S.M., Alfimov M.V., Atomyan L.O. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. V. 108. P. 1.
44. *Castel N., Fisher E.* // J. Mol. Struct. 1985. V. 127. P. 159.
45. *Yang L.-Yi., Liu R.S.H.* // Photochem. Photobiol. 2007. V. 83. P. 1436.
46. *Müller A.M., Lochbrunner S., Schmid W.E., Fuß W.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 1998. V. 37. P. 505.
47. *Liu R.S.H., Hammond G.S.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2000. V. 97. P. 11153.
48. *Liu R.S.H.* // Acc. Chem. Res. 2001. V. 34. P. 555.
49. *Krishnamoorthy G., Asato A.E., Liu R.S.H.* // Chem. Commun. 2003. P. 2170.
50. *Imamoto Ya., Kuroda T., Kataoka M. et al.* // Angewandte Chemie, International Edition. 2003. V. 42. P. 3630.
51. *Филлипов П.Г., Разумов В.Ф., Рачинский А.Г., Алфимов М.В.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 434.
52. *Alfimov M.V., Razumov V.F.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1978. V. 49. P. 95.
53. *Алфимов М.В., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. С. 561.
54. *Кварацхелия Т.Г., Разумов В.Ф., Попов Л.С., Алфимов М.В.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. С. 1389.
55. *Alfimov M.V., Razumov V.F.* // J. Photographic Sci. 1983. V. 31. P. 217.
56. *Алфимов М.В., Аптекарь И.Л., Галашин А.Е. и др.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 2. С. 360.
57. *Алфимов М.В., Галашин А.Е., Кварацхелия Т.Г., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. С. 378.
58. *Разумов В.Ф., Кварацхелия Т.Г., Алфимов М.В.* // ЖФХ. 1987. Т. 61. С. 1821.
59. *Разумов В.Ф., Иванченко А.Г., Рачинский А.Г., Алфимов М.В.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. С. 666.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ НАГРЕВЕ ОБРАЗЦОВ ИЗ ОФЛЮСОВАННЫХ МАГНЕТИТОВЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В ТЕПЛОВЫХ УСТАНОВКАХ

© 2023 г. Б. П. Юрьев<sup>1\*</sup>, В. А. Дудко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 10.03.2022;

после доработки 06.05.2022;

принята в печать 20.05.2022

Установлено, что обжиг образцов (гранул) в слое из офлюсованных магнетитовых железорудных концентратов сопровождается протеканием сложных физико-химических процессов, связанных с окислением магнетита и разложением карбонатов. При их нагреве наряду с теплообменными процессами протекают и массообменные. Эти процессы взаимосвязаны и оказывают влияние друг на друга, а также на степень завершенности процессов окисления и декарбонизации в слое. Рассмотрен механизм окисления образцов, содержащих магнетит. Уточнена модель процесса массообмена для периода разложения карбонатов. Предложено уравнение, описывающее кинетику окисления магнетита в образцах при нагреве для более общего вида краевых условий. Приведено уравнение, позволяющее определять константу скорости процесса окисления в зависимости от характеристик газа-теплоносителя и свойств материала. Разработана методика расчета коэффициента диффузии кислорода в продуктах сгорания различных топлив. Проведены эксперименты по изучению кинетики процессов окисления и декарбонизации в слое гранул на экспериментальной установке, позволяющие моделировать эти процессы в различные периоды их термообработки в тепловых установках и рассчитывать коэффициенты массообмена. Это позволит определять степени завершенности процессов по высоте слоя при заданных значениях температуры и продолжительности обжига.

**Ключевые слова:** офлюсованные магнетитовые образцы, окисление магнетита, разложение карбонатов, массообмен, кинетика, коэффициент диффузии кислорода, коэффициенты массообмена, обжиг, температура, диффузия, тепловые установки.

**DOI:** 10.31857/S0207401X23020164, **EDN:** IXXXOZ

### ВВЕДЕНИЕ

В промышленных технологиях наряду с теплообменными широко распространены и массообменные процессы. Очень часто они идут совместно, и от интенсивности одних зависит скорость протекания других [1–3]. Это в полной мере относится и к процессу термической обработки образцов из офлюсованных магнетитовых концентратов, которые широко используются в металлургии при производстве чугуна или стали в качестве железосоставляющей в шихте. При нагреве в таких образцах возникают как потоки кислорода, принимающие участие в окислении магнетита, так и встречные потоки диоксида углерода, которые образовались в процессе разложения карбонатов [4–12]. Таким образом, основными источниками образования потоков массы вещества при обжиге офлюсованных магнетитовых образцов являются реакции окисления магнетита до гематита и разложения карбонатов [13–19].

При этом неизбежно взаимное наложение этих потоков, несмотря на различия начальных температур их возникновения и продолжительности существования.

В обжигаемом слое из образцов протекают физико-химические процессы в пространстве между гранулами (их форма близка к сферической), в порах материала, а также на поверхности раздела фаз. При этом нужно иметь в виду, что решающее значение при термообработке имеют гетерогенные процессы, связанные с окислением магнетита и разложением карбонатов, причем перенос теплоты и массы будет происходить не только в пределах самих образцов (гранул), но и через поверхность раздела между твердой и газовой фазами.

Основная задача расчета процессов массопередачи связана с определением коэффициентов пропорциональности в уравнениях кинетики или коэффициентов массообмена [20]. Аналитическое определение коэффициентов массообмена

при обжиге гранул весьма сложно и требует знания многих дополнительных величин. Более перспективно экспериментальное определение этих коэффициентов.

В настоящей работе не ставилась задача аналитического описания процессов окисления и декарбонизации, происходящих при обжиге гранул. Для этого потребовалось бы совместное решение дифференциальных уравнений тепло- и массообмена в неподвижном плотном слое материала. Однако такое решение чрезвычайно сложно и для него прежде всего необходимо изучить массообменные характеристики. Цель работы состояла в исследовании физико-химических и массообменных процессов при окислительном обжиге офлюсованных гранул и определении коэффициентов массообмена в процессах окисления и декарбонизации.

### ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ МАССООБМЕНА ПРИ ОБЖИГЕ ОКОМКОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ГРАНУЛ

Что касается механизма окисления магнетитовых гранул, то необходимо отметить следующее. Процесс окисления сферических гранул идет в направлении от периферии к центру концентрическим фронтом [21, 22]. При обжиге гранул в потоке газа внешнее диффузионное сопротивление уменьшается с повышением скорости движения газа и в реальных условиях становится пренебрежимо малым по сравнению с внутренним диффузионным сопротивлением [23, 24]. Химическая кинетика протекания реакции окисления магнетита до гематита практически не влияет на общую продолжительность массообменных процессов, что подтверждается величинами энергии активации, представленными в работе [25].

Сравнение величин константы скорости окисления  $Fe_3O_4$  до  $Fe_2O_3$  в атмосфере кислорода при диффузии его через слой твердого оксида  $Fe_2O_3$  с найденными значениями константы окисления в атмосфере воздуха показывает, что последние на два порядка меньше первых. Влияние состава газа указывает на то, что при обжиге гранул действует механизм диффузии кислорода не в твердой, а в газовой фазе, находящейся в порах гранулы.

Процессам массообмена в пористых телах посвящен ряд работ [23, 24], в которых предложено рассматривать диффузию газового компонента к поверхности реагирования по схеме газ–твердое тело. Такой подход не позволяет учитывать влияния состава газовой фазы, давления в системе, а также индивидуальных свойств материала на протекание массообменных процессов при обжиге гранул в слое.

Доставка кислорода к поверхности реагирующей зависит от строения капилляров в пористом теле гранулы и определяется лабиринтным фактором, характеризующим влияние свойств материала на протекание диффузионных процессов [26]. Результаты изменения этого или аналогичного параметра в зависимости от температуры для железорудных гранул получены в работе [23]. Молекулы кислорода, достигнув границы раздела фаз магнетит–гематит, должны вступать в реакцию и переходить из газообразной фазы в твердую, что должно приводить к созданию разрежения в порах и поступлению новых объемов газа. Однако при изучении механизма окисления магнетитовых гранул автором работы [22] влияние данного явления на скорость и ход процесса не обнаружено.

Приведенное в работах [22, 27] уравнение кинетики окисления справедливо для диффузионной области и для случая, когда начальная степень окисления гранулы равна нулю, а концентрация кислорода в газовом потоке постоянна. Это ограничивает его применение для анализа работы промышленных агрегатов, так как при переходе из одной технологической зоны в другую степень окисления гранул отлична от нуля, а концентрация кислорода в газе-теплоносителе существенно изменяется.

Для общего случая краевых условий:

$$\psi_{\tau=0} = \psi_0 \text{ и } C_{O_2} = \text{const} \quad (1)$$

решение уравнения кинетики окисления имеет следующий вид:

$$\frac{1}{3}\psi + \frac{1}{2}(1 - \psi)^{2/3} = \frac{1}{3}\psi_0 + \frac{1}{2}(1 - \psi_0)^{2/3} - k\tau, \quad (2)$$

где  $\psi_0$  и  $\psi$  – степени окисления гранулы в начальный и текущий моменты времени, доли ед.;  $C_{O_2}$  – концентрация кислорода в газовом потоке, доли ед.;  $\tau$  – продолжительность процесса, с;  $k$  – константа скорости окисления,  $c^{-1}$ .

При рассмотрении диффузионных процессов в пористых телах в работе [27] и в ряде других авторы предлагают использовать для расчетов эффективный коэффициент диффузии кислорода к фронту реагирования, найденный для системы газ–твердое тело. Такой подход методически прост, но ограничивает использование экспериментальных данных, так как в действительности диффузионный перенос осуществляется через газовый слой, заполняющий поры гранулы [23], и коэффициент диффузии в этом случае зависит от состава газовой фазы. Наиболее логично изменение свойств материала, влияющих на диффузионные процессы, представлять в виде зависимости от температуры, а состав газовой фазы учитывать для каждого конкретного случая.

Зависимость константы скорости окисления  $k$  от характеристик газа-теплоносителя и свойств материала приведена в работе [22]. После ряда преобразований она принимает следующий вид:

$$k = D_{O_2} P_0 \frac{1}{r^2} \frac{M}{RT} \frac{9}{\rho g_{FeO}^H} \frac{\varepsilon}{k_1 (1 - \varepsilon)^2} \ln \frac{1 - C_p}{1 - C_{O_2}}, \quad (3)$$

где  $D_{O_2}$  – коэффициент диффузии кислорода в газовой фазе, м<sup>2</sup>/с;  $P_0$  – давление, при котором определялась величина  $\psi$ , Па;  $r$  – радиус гранулы, м;  $M$  – молекулярная масса кислорода, кг/кмоль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/кмоль · К;  $T$  – температура, К;  $\rho$  – истинная плотность гранулы, кг/м<sup>3</sup>;  $g_{FeO}^H$  – начальное содержание монооксида железа в гранулах, доли ед.;  $\varepsilon$  – пористость гранул, доли ед.;  $k_1$  – безразмерный множитель, учитывающий форму частиц;  $C_p$  – равновесное парциальное давление кислорода по реакции  $Fe_3O_4 \leftrightarrow Fe_2O_3$ , доли ед. Необходимо отметить, что величины  $D_{O_2}$  и  $T$  следует определять при температуре нагреваемого материала, так как газ, заполняющий поры гранулы, является термически тонкой средой.

Величина  $\varepsilon/k_1 (1 - \varepsilon)^2 = \varepsilon(T)$ , входящая в формулу (3), характеризует влияние свойств материала на процесс диффузии кислорода к поверхности реагирования. Так как теоретически возможно представить только качественную картину изменения этой составляющей выражения (3), для ее практического применения при использовании выражений (2) и (3) были проанализированы результаты лабораторных исследований, полученные в работе [28].

Обработка экспериментальных данных [28] показала, что функция  $\varepsilon(T)$  имеет экстремальный характер и приближенно представляется в виде

$$\varepsilon(T) = a \left( \frac{T}{1000} \right)^b \exp \left( d \frac{T}{1000} \right), \quad (4)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $d$  – постоянные (для известняка:  $a = 705.2$ ;  $b = 10.73$ ;  $d = -8.712$ , а для доломита:  $a = 2094$ ;  $b = 12.37$ ;  $d = -9.991$ ).

Свойства железорудных гранул в процессе нагрева претерпевают изменения. Так, например, при температурах до 1000 °С протекают процессы рекристаллизации [29], в связи с этим возможное увеличение реакционной поверхности и пористости приведет к возрастанию величины  $\varepsilon(T)$ . Уменьшение этой величины при температурах выше 1000 °С связано с развитием твердофазного спекания зерен, появлением жидких фаз, перекрывающих поры, а значит, и уменьшением доли широко разветвленных мелких и открытых пор [27, 30].

Состав газовой фазы оказывает влияние на окислительные процессы, происходящие при об-

жиге магнетитовых гранул. В реальных условиях диффузия кислорода протекает в смеси газов, представляющих собой продукты сгорания жидкого или газообразного топлива, заполняющие поры материала.

Коэффициент диффузии компонента  $k$  в смеси с  $i$ -тыми инертными составляющими равен [20]

$$D_k = (1 - y_k) \left[ \sum_1^i \left( \frac{y_i}{D_{ik}} \right) \right]^{-1}, \quad (5)$$

где  $D_{ik}$  – коэффициент диффузии для двойных газовых систем  $i \leftrightarrow k$ ;  $y_k$ ,  $y_i$  – мольные доли компонентов газовой смеси.

Были проведены расчеты по определению коэффициента диффузии кислорода в продуктах сгорания природного газа пяти месторождений; смеси доменного газа с природным (в соотношениях 1 : 1 и 7 : 3) и малосернистого мазута при изменении коэффициента расхода воздуха ( $\alpha$ ) от 1.5 до 3.0, а также температуры рассматриваемых материалов от 165 до 1400 °С. Расчеты показали, что для всех видов природного газа коэффициент  $D_{O_2}$  при одной и той же температуре практически одинаков. Характерной особенностью природного газа является большая величина отношения объема воздуха, идущего на горение, к объему газа. Это обеспечивает преимущественное содержание в продуктах горения азота, чем и объясняется примерное постоянство величины  $D_{O_2}$  для газа разных месторождений.

По этой же причине значения коэффициента диффузии в воздухе и продуктах сгорания природного газа весьма близки. Так, при 1100 °С и  $\alpha = 1.5$  в атмосфере азота  $D_{O_2} = 3.334 \cdot 10^{-4}$ , а в атмосфере продуктов сгорания природного газа –  $3.354 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с, т.е. они различаются менее чем на 1%.

Для случая обжига офлюсованных гранул в температурных интервалах, соответствующих процессу разложения карбонатов, определение коэффициента диффузии усложняется. Диффузионные процессы можно представить двумя моделями [23]. Если реакция разложения карбонатов (обычно кальция и магния) протекает достаточно медленно и давление в порах гранул не превышает давления газа-теплоносителя, то процесс подчиняется второму закону Фика, а величина  $D_{O_2}$  будет меняться за счет изменения мольных долей всех компонентов газа в порах гранул. Если же процесс разложения протекает быстро, в порах создается избыточное давление и диффузия затормаживается.

Для выявления типа модели массообмена в период разложения карбонатов проводили эксперименты по изучению кинетики процесса окисления и декарбонизации при скоростях нагрева,

Таблица 1. Значения температур начала процесса диссоциации и при достижении условия  $P_{CO_2} = P_{общ}$

Номер эксперимента	Барометрическое давление $P_{общ}$ , Торр	Содержание $CO_2$ в газе-теплоносителе, %	Температура начала процесса разложения $CaCO_3$ , °C	Температура, при которой $P_{CO_2} = P_{общ}$ , °C	
				расчет	опыт
1	758	8.8	742	887	860–880
2	733	—	—	880	860–880
3	750	10.8	760	885	860–880

которые имеют место в промышленных агрегатах. Гранулы, содержащие 9% известняка, нагревали в потоке воздуха и непрерывно фиксировали изменение их массы. Уменьшение массы образца при полном разложении карбонатов должно было составлять 3.96%, что и наблюдалось при скорости нагрева  $v_t = 1100^\circ C/мин$ , когда декарбонизация значительно опережает окисление. При  $v_t = 30^\circ C/мин$  заметное разложение карбонатов начинается выше температуры  $700^\circ C$  и завершается примерно при  $930^\circ C$ . Изменение массы образца в этом случае составляет всего 3%. Следовательно, в период разложения карбонатов кальция окислительные процессы продолжают.

Расчеты, выполненные с использованием опытных данных, показали, что на  $2.4 \cdot 10^{-3}$  молей кислорода, поглощенного в результате окисления магнетита, выделяется  $1.7 \cdot 10^{-3}$  молей диоксида углерода [21]. Хорошая соизмеримость потоков свидетельствует о том, что в указанных условиях обжига  $CO_2$  будет выделяться из пор гранулы диффузионным путем, а повышения давления, тормозящего перенос кислорода, не происходит. Если выбранная модель процесса справедлива, то разложение карбонатов начнется после того, как материал нагреется до температуры, при которой равновесное парциальное давление  $P_{CO_2}$  станет равным парциальному давлению  $CO_2$  в потоке. Это явление должно сопровождаться температурной остановкой [31].

Однако в условиях обжига гранул диоксид углерода, выделяющийся в газовую фазу, заполняющую поры, повышает его парциальное давление и этим приводит к тому, что в дальнейшем процесс разложения может идти лишь с повышением температуры. При достижении температуры, при которой давление  $P_{CO_2} = f(t_m)$  ( $t_m$  – температура материала  $^\circ C$ ) становится равным давлению в газовом потоке ( $P_{общ}$ ), условия для дальнейшего повышения температуры отсутствуют. Но то обстоятельство, что нагревается малое количество карбонатов в смеси с концентратом, должно привести лишь к замедлению процесса нагрева. После завершения диссоциации карбонатов скорость нагрева должна возрасти.

Такая картина изменения температуры гранул действительно наблюдалась при скорости нагрева  $v_t = 100^\circ C/мин$ . При достижении температур  $860–880^\circ C$  обнаруживается заметное уменьшение скорости нагрева, а при температуре  $\sim 910^\circ C$  она вновь возрастает.

Пользуясь зависимостью давления диссоциации тонкодисперсного карбоната кальция от абсолютной температуры [31]:

$$\lg P_{CO_2} = 8600/T + 7.5, \tag{6}$$

найдем температуру, при которой  $P_{CO_2} = P_{общ}$ , и сравним ее с результатами эксперимента (табл. 1). Как видно из приведенных данных, экспериментальные значения температуры, соответствующей началу интенсивного разложения карбонатов, несколько ниже расчетных, что вполне объяснимо по причине более раннего развития диссоциации в присутствии оксидов кремния и железа, а также образования ферритов и силикатов кальция [31].

Формулу (6) можно использовать для определения равновесного парциального давления диоксида углерода  $P_{CO_2}$  в порах гранулы в период разложения карбонатов, когда мольная доля  $CO_2$  равна

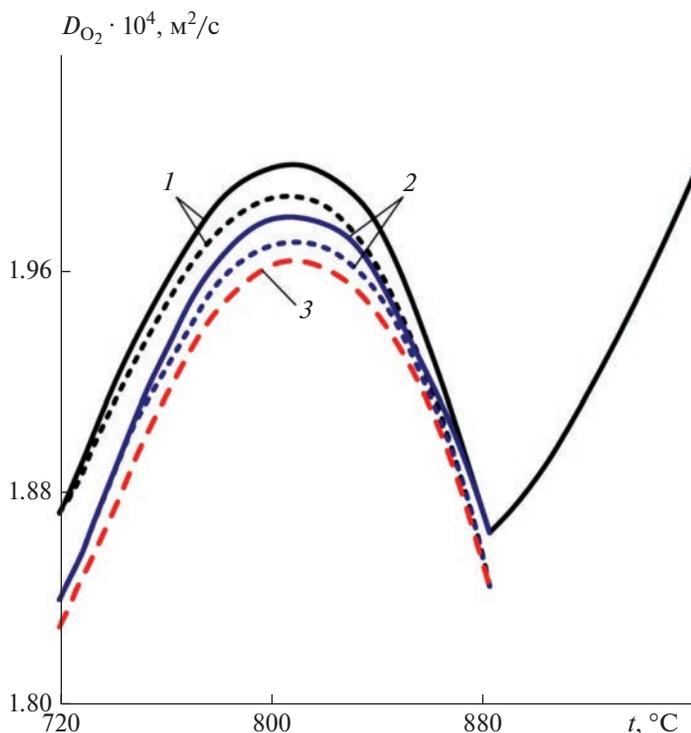
$$y'_{CO_2} = P_{CO_2} / P_{общ}, \tag{7}$$

$$y'_j = y_j \left( 1 - y'_{CO_2} \right) / \left( 1 - y_{CO_2} \right), \tag{8}$$

где  $y'_j$  и  $y_j$  – мольные доли компонента  $j$  соответственно в поре и потоке газа;  $y'_{CO_2}$  и  $y_{CO_2}$  – мольные доли  $CO_2$  в поре и потоке газа.

Выделяющийся в газовую фазу диоксид углерода должен снижать процентное содержание кислорода в потоке теплоносителя. Однако расчеты показывают, что на  $1 м^3$  газа-теплоносителя выделяется примерно  $0.015 м^3 CO_2$ , что соответствует снижению концентрации кислорода на 1.5%. При рассмотрении процессов окисления магнетита таким изменением концентрации кислорода можно пренебречь.

Коэффициент диффузии кислорода определяли по формуле (5), но с учетом действительного



**Рис. 1.** Изменение коэффициента диффузии кислорода при обжиге офлюсованных гранул продуктами сгорания природного газа (1), мазута (2) и обогащенного доменного газа (3) в температурных интервалах разложения  $\text{CaCO}_3$  при двух значениях общего давления: 730 (пунктирные линии) и 760 Торр (сплошные линии).

содержания газовых компонентов в порах (см. формулы (7) и (8)). Расчеты по изменению величины  $D_{\text{O}_2}$  проводили применительно к нагреву офлюсованных гранул в атмосфере продуктов сгорания природного газа, мазута и обогащенного доменного газа (70% доменного газа плюс 30% природного газа) при двух значениях общего давления в системе: 730 и 760 Торр. Из данных, представленных на рис. 1 видно, что с повышением температуры до 800 °C скорость роста коэффициента диффузии  $D_{\text{O}_2}$  снижается, а выше 800–810 °C значения его уменьшаются за счет насыщения пор гранулы диоксидом углерода [23].

Начиная с момента времени, когда  $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{общ}}$ , и до завершения процесса разложения углекислых соединений, можно считать, что диффузия кислорода осуществляется в атмосфере диоксида углерода, а величину  $D_{\text{O}_2}$  следует определять для двойной газовой системы  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2$ . В условиях разложения карбонатов коэффициент диффузии кислорода снижается до 40% (по сравнению с его значением, относящимся к продуктам сгорания жидкого или газообразного топлив). Это явление особенно важно для случая, когда в качестве флюсующей добавки применяется доломит. При этом температурный интервал разложения карбонатных соединений существенно растягивается,

так как начало разложения смещается в область более низкой температуры.

Получим выражение для коэффициента массообмена. Для этого найдем приращение массы материала  $\Delta G_M$  за интервал времени, в течение которого степень окисления изменится на величину  $\Delta \psi$ :

$$\Delta G_M = \frac{1}{9} \rho g_{\text{FeO}}^H (1 - \varepsilon) (1 - f) \Delta \psi \Delta V. \quad (9)$$

В то же время величина  $\Delta G_M$  пропорциональна разности концентраций кислорода на поверхности реагирования (граница раздела фаз  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и внешней поверхности гранулы, а также продолжительности протекания процесса:

$$\Delta G_M = K_V (C - C_p) \Delta V \Delta \tau. \quad (10)$$

Приравнявая выражения (9) и (10), после ряда преобразований с учетом уравнения (4) получим

$$K_V = 3D_{\text{O}_2} \frac{1-f}{r^2} P(h) \frac{M}{RT} \alpha \left( \frac{T}{1000} \right)^b \exp \left( d \frac{T}{1000} \right) \times \left( \frac{1}{1 - (1 - \psi)^{\frac{1}{3}}} - 1 \right) \frac{1 - \varepsilon}{C - C_p} \ln \frac{1 - C_p}{1 - C}. \quad (11)$$

В уравнениях (9)–(11):  $1/9$  – коэффициент, учитывающий массу кислорода, расходуемую на окисление единицы массы  $\text{FeO}$  до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $f$  – по-

Таблица 2. Влияние режима термообработки гранул из офлюсованных железорудных концентратов на изменение их химического и минералогического составов

$v$ , м/с	$\Delta t$ , периодов обработки, мин				$h$ , мм	Содержание, %												
	I	II	III	IV		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaO	CaSO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	CaFeSiO <sub>4</sub>	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Пр.*	
1.0	5	—	5	3.0	150	34.6	49.2	0.5	0.3	1.1	2.0	0.7	1.7	0.7	2.1	0.6	6.5	
				9.0	100	29.7	55.3	1.8	0.4	1.1	0.1	0.7	0.9	0.7	1.3	0.9	7.1	
				17	50	31.2	54.3	4.3	0.3	1.2	нет	0.3	0.3	0.2	0.5	0.1	7.3	
	5	—	10	4.0	150	30.2	53.0	0.4	0.4	1.2	1.5	0.7	1.1	0.6	2.2	1.1	7.6	
				7.0	100	25.2	57.9	0.4	0.3	1.2	2.4	0.6	1.7	0.6	2.5	0.6	6.6	
				11.0	50	30.2	55.0	1.9	0.2	1.3	0.8	0.3	0.6	0.7	1.9	0.6	6.5	
	5	—	20	2.0	150	18.8	66.0	0.3	0.3	1.0	1.4	0.3	0.5	0.7	2.7	0.5	7.5	
				8.0	100	29.4	54.7	0.2	0.1	0.5	2.5	0.3	0.6	0.3	4.0	0.3	7.1	
				12.0	50	27.8	56.4	0.2	0.1	0.2	2.3	0.3	0.6	0.2	4.	0.3	7.4	
0.7	5	—	7	1.0	150	17.8	64.0	1.1	0.6	0.7	3.5	0.6	0.6	0.7	3.7	1.3	5.4	
				13.0	100	24.2	54.6	0.2	0.3	0.8	4.7	0.3	0.7	0.8	5.0	2.1	6.3	
				19.0	50	18.7	61.4	0.2	0.4	1.0	3.6	0.3	0.6	0.8	4.0	2.5	6.5	
	5	—	17	1.5	150	7.7	72.4	0.9	0.5	0.7	4.0	0.2	0.3	0.9	4.5	1.3	6.6	
				5.0	100	17.9	61.5	0.1	0.2	0.1	4.2	0.1	0.3	0.6	6.4	0.8	7.8	
				9.0	50	14.2	65.9	0.2	0.2	0.2	3.6	0.1	0.3	0.7	6.1	1.9	6.6	
	5	3	10	1.0	150	16.7	62.4	0.8	0.4	0.7	4.2	0.2	0.2	0.8	6.0	1.2	6.4	
				5.0	100	20.8	58.2	0.1	0.2	0.1	5.1	0.2	0.2	0.7	6.0	1.8	6.6	
				7.0	50	22.1	57.9	0.2	0.2	0.1	4.3	0.2	0.3	0.7	5.6	2.1	6.3	
5	3	20	0.5	150	6.6	72.5	0.8	0.5	0.6	4.1	0.1	0.3	0.7	6.0	1.0	6.8		
			4.0	100	9.7	71.4	0.2	0.2	0.1	3.9	0.1	0.2	0.7	4.7	1.7	7.1		
			6.0	50	13.7	67.5	0.1	0.2	0	3.5	0.1	0.2	0.8	5.2	1.8	6.9		

Примечание. Состав исходных сырых гранул, %: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – 80.1; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5.4; CaCO<sub>3</sub> – 9.6; пр. – 4.9.

\* Прочие минералы и стекло.

розность слоя, доли ед.;  $\Delta V$  – элемент объема слоя, м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>;  $K_V$  – объемный коэффициент массообмена, кг/м<sup>3</sup> · с;  $C$  – парциальное давление кислорода в пограничном слое, доли ед.;  $\Delta t$  – время протекания процесса, с;  $P(h)$  – изменение общего давления газа по высоте слоя, Па.

Практическое применение уравнения (11) затруднено из-за необходимости знания большого количества дополнительных величин. Аналитическое определение коэффициентов массообмена при обжиге гранул (как отмечалось выше) также весьма сложно. Совместное решение уравнений тепло- и массообмена было бы полезным при использовании теоретических зависимостей коэффициентов массообмена от температуры, которые не найдены и вряд ли будут найдены в ближайшее время. Поэтому ниже приводятся результаты экспериментального определения этих коэффициентов.

Эксперименты проводили на установке, состоящей из обжиговой чаши диаметром 200 мм,

газового горна, баллонов с пропан-бутановой смесью, регулирующей и контрольно-измерительной аппаратуры. Сырые гранулы диаметром 14–15 мм готовили на чашевом грануляторе из тщательно перемешанной смеси, %: соколовско-сарбайский концентрат – 91; известняк – 8; бентонит – 1. Влажность гранул перед опытами составляла 7–8%. Установка позволяла фиксировать в каждом опыте время отдельных периодов термообработки (отличающихся температурой подаваемого газа): I – сушка ( $t_r = 410^\circ\text{C}$ ), II – подогрев ( $t_r = 1000^\circ\text{C}$ ), III – обжиг ( $t_r = 1275^\circ\text{C}$ ) и IV – охлаждение.

В табл. 2 приведены исследованные режимы термообработки гранул, а также данные по изменению их химического и минералогического составов в процессе обжига. Отношение CaO : SiO<sub>2</sub> в гранулах поддерживали в интервале 1.1–1.2. Слой нагревался продуктами сгорания смеси пропана и бутана, имевшей теплоту сгорания 86 150 кДж/м<sup>3</sup>. Скорость фильтрации  $v$  в экспериментах меняли от 0.6 до 1.0 м/с. В ходе опыта с помощью платинородий-платиновых термопар из-

**Таблица 3. Влияние условий термообработки гранул из офлюсованных железорудных концентратов на степень развития ( $\beta$ ) в них процессов окисления (А) и декарбонизации (Б), а также на коэффициент массообмена, характеризующий эти процессы**

$v$ , м/с	$\Delta t$ , периода обработки, мин			$h$ , мм	$\beta$ , %		$K_V$ , кг/м <sup>3</sup> ·с		
	I	II	III		A	Б	A	Б	
1.0	5	—	5	150	57	95	$\frac{0.60}{900^*}$	$\frac{0.21}{900}$	
				100	63	81	$\frac{0.68}{800}$	$\frac{0.68}{800}$	
				50	61	55	$\frac{0.67}{800}$	—	
	5	—	20	150	76	97	$\frac{0.21}{1000}$	$\frac{0.02}{1000}$	
				100	63	98	$\frac{0.17}{900}$	$\frac{0.06}{900}$	
				50	65	98	$\frac{0.18}{700}$	—	
	5	—	7	150	78	88	$\frac{0.58}{800}$	$\frac{1.30}{800}$	
				100	70	98	$\frac{0.49}{700}$	—	
				50	76	98	$\frac{0.55}{600}$	—	
	0.7	5	—	17	150	90	91	$\frac{0.27}{970}$	$\frac{0.03}{970}$
					100	78	99	$\frac{0.23}{850}$	$\frac{0.12}{850}$
					50	82	98	$\frac{0.24}{670}$	—
5		3	10	150	79	92	$\frac{0.30}{1000}$	$\frac{0.03}{1000}$	
				100	74	99	$\frac{0.27}{850}$	$\frac{0.15}{850}$	
				50	72	98	$\frac{0.27}{550}$	—	
0.7	5	3	20	150	92	92	$\frac{0.20}{1100}$	$\frac{0.01}{1100}$	
				100	88	98	$\frac{0.20}{900}$	$\frac{0.07}{900}$	
				50	83	99	$\frac{0.19}{800}$	$\frac{0.39}{800}$	

\* В знаменателе — средняя температура (°С), для которой выполнен расчет.

меряли температуру на границе раздела “постель”–слой, а также на расстояниях  $h$ , равных 50, 100, 150 мм от “постели” по высоте слоя. С помощью двух отсасывающих термопар фиксировали температуру газов на входе в слой и выходе из него.

Особенность опытов состояла в том, что после частичной термической обработки гранул в период обжига их охлаждали в токе аргона со скоростью 80–90 °С/мин. Таким образом, в заданный момент времени мгновенно прекращали разви-

тие окислительных процессов и резко замедляли процесс разложения карбонатов. Охлажденные гранулы подвергали химическому и минералогическому анализу. Для расчета коэффициентов массообмена использовали уравнение (10), в котором  $\Delta V = \omega \Delta h$ , где  $\omega$  – площадь сечения аппарата,  $m^2$ ,  $\Delta h$  – высота элемента слоя,  $m$ .

Коэффициенты массообмена, характеризующие процессы окисления и декарбонизации, рассчитывали отдельно для каждого процесса. Из полученных результатов расчетов (табл. 3) следует, что с увеличением продолжительности обработки гранул в зоне обжига с 10 до 20 мин коэффициент массообмена, связанный с процессом окисления материала на одном и том же горизонте слоя (150 мм), уменьшается. Это объясняется повышением степени окисленности и появлением диффузионных затруднений.

При одинаковой выдержке материала в зоне обжига величина  $K_V$  уменьшается в направлении к нижним горизонтам слоя, что обусловлено снижением температуры материала. Коэффициент массообмена, связанный с процессом декарбонизации, увеличивается по мере снижения температуры (табл. 3) из-за уменьшения давления диссоциации карбоната и значения разности ( $C - C_p$ ) в выражении (10). Химическим анализом установлено, что при выдержке гранул в зоне обжига более 10 мин степень их окисления менялась незначительно, а содержание FeO достигало расчетной величины, равной 5% (16% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). К концу периода обжига степень окисления гранул по магнетиту в среднем составляла 80%. Увеличение длительности выдержки гранул в зоне обжига свыше 10 мин не приводит к заметному изменению и степени декарбонизации гранул в слое. Завершенность этого процесса к концу периода обжига составляет практически 100%.

Найденные по экспериментальным данным усредненные значения коэффициентов массообмена характеризуют скорость протекания процессов окисления и декарбонизации в слое гранул в период обжига. Сопоставление их абсолютных значений не дает представления о количественной характеристике процессов. Однако применение найденных значений  $K_V$  дает возможность определять степень завершенности процессов на любом горизонте и в среднем по слою при заданных значениях температуры и продолжительности обжига. Другими словами, коэффициент  $K_V$  можно использовать при расчетах массообменных процессов в качестве константы и рассчитывать химический состав материалов, входящих в зону обжига, по результатам анализа конечного продукта или находить конечный состав материала по результатам анализа исходной пробы.

Формула (10) пригодна для расчета не только усредненных значений коэффициентов массооб-

мена, но и локальных. Для этого необходимо иметь данные об истинном времени протекания процессов окисления и декарбонизации, для чего требуется проведение специальных исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено изучение процессов окисления и разложения карбонатов при обжиге офлюсованных магнетитовых гранул. Предложено кинетическое уравнение для описания процесса окисления гранул. Уточнена модель массообмена для периода разложения карбонатов в гранулах и разработана методика расчета коэффициента диффузии кислорода. Определены коэффициенты массообмена, характеризующие скорость протекания процессов окисления и декарбонизации в слое гранул в период обжига и позволяющие определять степень завершенности этих процессов в различные периоды термообработки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев В.Н. // Теплообмен. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2006.
2. Брюханов О.Н., Шевченко С.Н. // Теплообмен. М.: Инфра – М, 2012.
3. Дульнев Г.Н. // Теория тепло- и массообмена. СПб.: НИУ ИТМО, 2012.
4. Yang X.Y., Gong Z.Q., Liu F.L. // J. Cent. South Univ. Technol. 2004. V. 11. № 2. P. 152.
5. Gao Q.J., Shen Y.S., Liu C.S. // J. Iron Steel Res. Intern. 2016. V. 23. № 10. P. 1007.
6. Zhang H.Q., Fu J.T. // Intern. J. Miner. Metall. Mater. 2017. V. 24. № 6. P. 603.
7. Zhang H.Q., Fu J.T., Guo Z.Q. // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. 2018. V. 33. № 6. P. 1516.
8. Liang R.Q., Yang S., He J.C. // J. Iron Steel Res. Intern. 2013. V. 20. № 9. P. 16.
9. Петров Л.В., Соляников В.М. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 9.
10. Шайтура Н.С., Ларичев М.Н. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 18.
11. Рязанов А.А., Рахимов Р.З., Винниченко В.И. и др. // Строит. материалы. 2020. № 3. С. 54.
12. Фрумина Н.С., Кручкова Е.С., Муштакова С.П. // Аналитическая химия кальция. Сер. Аналитическая химия элементов. М.: Наука, 1974.
13. Колобердин В.И., Боброва Н.С. // Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 1. С. 81.
14. Голубев В.О., Белоглазов И.Н. // Записки Горного института. 2006. Т. 169. С. 104.
15. Манташян А.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 18.
16. Колюцов Н.И. // Хим. физика. 2021, Т. 40. № 11. С. 3.
17. Eriksson A., Andersson C., Semberg P. // ISIJ Intern. 2021. V. 61. № 5. P. 1439.
18. Kumar T.K.S., Viswanathan N.N., Bjorkman B. // Metall. Mater. Trans. B. 2019. V. 50. № 1. P. 162.

19. *Sardari A., Alamdari E.K., Toncaboni S.Z. et al.* // Intern. J. Miner. Metall. Mater. 2017. V. 24. № 5. P. 486.
20. *Кафаров В.В.* Основы массопередачи. М.: Высш. шк., 1962.
21. *Абзалов В.М., Горбачев В.А., Евстюгин С.Н. и др.* Физико-химические и теплотехнические основы производства железорудных окатышей. / Под ред. акад. Леонтьева Л.И. Екатеринбург: МИЦ, 2015.
22. *Эдстрем И.О.* // Пробл. современной металлургии. 1958. № 1. С. 3.
23. *Юрьев Б.П., Брук Л.Б., Спирин Н.А. и др.* Основы теории процессов при обжиге железорудных окатышей. Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2018.
24. *Берман Ю.А., Марков А.Д.* // Изв. вузов. Черн. металлургия. 1971. № 1. С. 31.
25. *Ball D.F., Buler F.G., Ratter H.* // Iron and Steel. 1966. V. 39. № 4. P. 150.
26. *Фон Богданди Л., Энгель Г.Ю.* Восстановление железных руд. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1971.
27. *Братчиков С.Г., Берман Ю.А., Белоцерковский Я.Л. и др.* Теплотехника окискования железорудного сырья. М.: Металлургия, 1970.
28. *Копырин И.А., Перминов Н.И., Борц Ю.М.* // Изв. вузов. Черн. металлургия. 1970. № 6. С. 28.
29. *Похвиснев А.Н., Савельев Б.А.* // Сталь. 1958. № 2. С. 105.
30. *Юсфин Ю.С., Базилевич Т.Н., Савицкая Л.Ю.* // Изв. вузов. Черн. металлургия. 1968. № 9. С. 31.
31. *Есин О.А., Гельд П.В.* // Физическая химия пирометаллургических процессов. Т. 1. М.: Металлургиздат, 1950.

УДК 662.612.12

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЗАЖИГАНИЯ ЧАСТИЦЫ ГЕЛЕОБРАЗНОГО ТОПЛИВА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

© 2023 г. Д. О. Глушков<sup>1</sup>, К. К. Паушкина<sup>1\*</sup>, А. О. Плешко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

\*E-mail: kkp1@tpu.ru

Поступила в редакцию 31.03.2022;

после доработки 17.06.2022;

принята в печать 20.06.2022

По результатам ранее выполненных экспериментальных исследований в рамках математического аппарата механики сплошной среды и теории химической кинетики разработана математическая модель зажигания горючей частицы типичного гелеобразного топлива на основе органического полимерного загустителя в разогретом воздухе. Она описывает процесс, соответствующий предельному режиму, при котором характерные времена прогрева топлива и формирующейся парогазовой смеси много больше характерных времен химического реагирования горючего и окислителя в газовой среде. Удовлетворительные результаты верификации математической модели и алгоритма численного решения позволили сделать вывод о возможности применения разработанного подхода для достаточно достоверного прогнозирования характеристик зажигания рассматриваемого класса гелеобразных топлив. Для одиночных частиц гелеобразного топлива размерами 0.25–2.00 мм, нагреваемых в воздушной среде при температурах 750–1473 К, времена задержки воспламенения составляют от 0.3 до 10.0 с.

**Ключевые слова:** гелеобразное топливо, органический полимерный загуститель, горючая частица, разогретый воздух, математическая модель, время задержки воспламенения.

**DOI:** 10.31857/S0207401X23020073, **EDN:** IWPQCU

### ВВЕДЕНИЕ

Перспективными направлениями развития авиакосмической отрасли являются разработка и внедрение новых топлив, в первую очередь гелеобразных составов на основе горючих жидкостей [1–3], которые по классификации агрегатного состояния занимают промежуточное положение между типичными жидкими и твердыми топливами. Гелеобразные топлива не изменяют свои эксплуатационные свойства при хранении более 10 лет [4–7]. Агрегатное состояние гелеобразных топлив, в том числе металлизированных, в обычном состоянии не требует реализации мероприятий по поддержанию их стабильного состояния, сверхнизких температур окружающей среды, герметичности топливных баков.

Интенсивное развитие исследований по тематике гелеобразных топлив [2, 8–13] в последнее время обусловлено широким разнообразием как компонентных составов, так и направлений их практических приложений. Несмотря на многочисленность результатов экспериментальных исследований, физико-химические процессы, протекающие при зажигании и горении гелеобраз-

ных топлив, в полной мере не изучены ввиду большого разнообразия компонентов, применяющихся при их приготовлении, и, соответственно, закономерностей взаимосвязанных процессов, протекающих при горении. Составление соответствующей базы данных, применимой при разработке практических приложений, потребует колоссальных затрат временных и экономических ресурсов. Поэтому разработка математических моделей, позволяющих достоверно прогнозировать характеристики процессов, протекающих при зажигании горючих частиц гелеобразных топлив в высокотемпературной газовой среде в условиях варьирования параметров в рассматриваемой системе в широких диапазонах, является актуальной задачей.

Для топливных составов с самовоспламеняющимися при контакте компонентами гелеобразного топлива в работе [8] выполнено сравнение различных подходов к разработке соответствующей математической модели процесса. С целью теоретического исследования характеристик зажигания полидисперсного спрея гелеобразного топлива в разогретой газовой среде в работе [9]

разработана математическая модель, описывающая физико-химические процессы при условии равенства и постоянства температур совокупности частиц топлива разных размеров в течение периода индукции. В работе [10] для случая взаимодействия одиночных горючих частиц несимметричного диметилгидразина с окислителем четырехоксида азота установлены характеристики зажигания и горения частицы гелеобразного топлива, приготовленного с добавлением органического загустителя. Там же на основе экспериментальных данных разработана математическая модель нестационарного горения частицы топлива, в рамках которой изучены процессы зажигания и горения в условиях, соответствующих условиям пуска двигателя и стационарного горения топлива.

При проведении теоретических исследований в качестве начальных условий, например размеров топливных частиц, применимы результаты проведенного в работе [11] экспериментального изучения характеристик распыления гелеобразного топлива. Как правило, высокоскоростная видеорегистрация позволяет достаточно достоверно устанавливать распределения частиц топлива (капель расплава) по размерам при различных значениях давления впрыска топлива в камеру сгорания.

Соломон с соавт. [2] исследовали процессы, протекающие при горении частиц неметаллизированного гелеобразного топлива на основе керосина и Thixatrol 289 (смесь жидкого метилэтилкетона и гидрогенизированного касторового масла) с диаметрами в диапазоне 1.0–3.5 мм. Полученные результаты послужили в дальнейшем основой для разработки математической модели процесса.

Джиоти, Насим, Бэк (Jyoti, Naseem, Baek) в работе [12] провели сравнение характеристик самовоспламенения металлизированных и неметаллизированных гелеобразных топлив на основе этаноламина. В качестве загустителя горючей жидкости использовался неорганический компонент ( $\text{SiO}_2$ ), в качестве окислителя – пероксид водорода. Установлены наиболее важные свойства такого топлива для инициирования самовоспламенения (например, предельная концентрация катализатора для стабильного зажигания), а также выявлено влияние концентрации загустителя и катализатора на время задержки воспламенения. Такие результаты применимы для верификации соответствующих математических моделей и алгоритмов численного решения.

Несмотря на многочисленность результатов экспериментальных исследований, физико-химические процессы, протекающие при зажигании и горении гелеобразных топлив, в полной мере не изучены ввиду большого разнообразия

компонентов, применяющихся при их приготовлении, и, соответственно, закономерностей взаимосвязанных процессов, протекающих при горении [14]. Цели работы – разработка на основании результатов ранее выполненных экспериментальных исследований [3, 15, 16] математической модели зажигания частицы гелеобразного топлива на основе органического полимерного загустителя в условиях ее нагрева в разогретом воздухе и теоретическое исследование влияния группы значимых факторов (температуры источника нагрева, начального размера горючей частицы топлива, его компонентного состава) на характеристики процесса.

Наиболее характерное отличие разрабатываемой модели от широко известных моделей зажигания и горения гелеобразных топлив будет заключаться в учете совокупности взаимосвязанных физико-химических процессов, протекающих как в конденсированной фазе, так и в газовой среде. При этом большая часть этих процессов протекает одновременно, например: прогрев гелеобразного топлива и плавление его приповерхностного слоя; испарение компонентов топлива с поверхности частицы (тонкая пленка расплава) и движение фронта плавления в глубь частицы; прогрев капли расплава, испарение с поверхности капли, формирование парогазовой смеси в окрестности капли; изменение размеров капли вследствие испарения компонентов, прогрев парогазовой смеси, ее выгорание до достижения условий воспламенения.

## ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

На основании результатов экспериментальных исследований [3] разработана схема области решения задачи зажигания частицы типичного гелеобразного топлива (50 об.% масла + 48 об.% 10%-ного водного раствора поливинилового спирта (ПВС) + 2 об.% эмульгатора [17]) в разогретом воздухе (рис. 1).

Перечислим основные характеристики топливных компонентов [18].

1. Индустриальное масло И-40А (по ГОСТ 20799-88, Россия): кинематическая вязкость – 61–75  $\text{мм}^2/\text{с}$  (при 40°C), плотность – 868  $\text{кг}/\text{м}^3$  (при 20°C), зольность – не более 0.005 мас.%, температура замерзания – не выше минус 15°C, температура вспышки – не ниже 220°C.

2. Дистиллированная вода: электропроводность – не более 5  $\text{мкСм}/\text{см}$ .

3. Поливиниловый спирт марки Poval 15-99 производства компании Kuraray Co., Ltd (Japan): динамическая вязкость 4%-го водного раствора при 20°C – (15 ± 2.5)  $\text{мПа} \cdot \text{с}$ , степень гидролиза – (98.4 ± 0.4)%, остаточное содержание ацетильных групп – (1.5 ± 0.4)%, зольность – не более 0.5%.

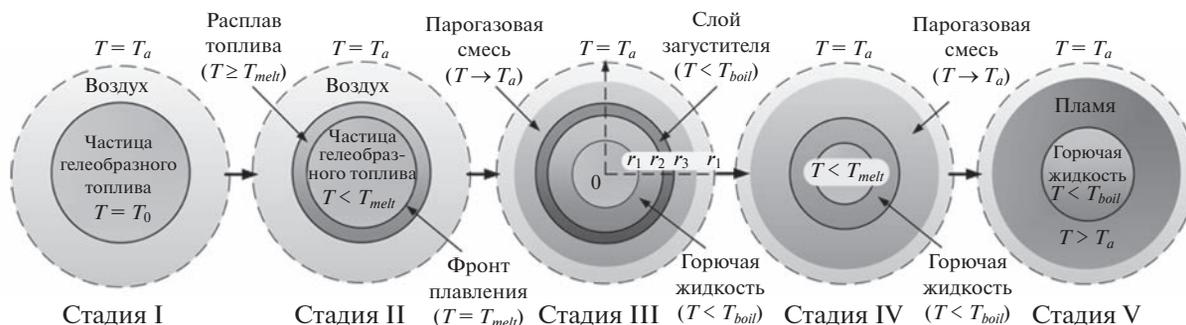


Рис. 1. Схема области решения задачи зажигания горячей частицы гелеобразного топлива.

4. Эмульгатор – полисорбат Твин 80 производства АО “Вектон” (Россия).

Предполагается, что частица холодного топлива (с начальной температурой  $T = T_0$ ) сферической формы радиусом  $r_p$  в начальный момент времени ( $t = 0$ ) вводится в область разогретого до высоких температур неподвижного воздуха ( $T = T_a$ ); рис. 1, стадия I. При прогреве горячей частицы температура ее поверхности достигает температуры плавления гелеобразного топлива ( $T_{melt} = 330$  К) и формируется фронт плавления, граница которого перемещается в направлении центра частицы (рис. 1, стадия II). Расплав топлива в приповерхностном слое горячей частицы представляет собой смесь горячей жидкости и загустителя. После плавления гелеобразного топлива его компоненты разделяются. Из-за различия поверхностных натяжений жидких компонентов на поверхности расплава формируется тонкий слой загустителя, под которым расположена горячая жидкость (рис. 1, стадия III). Толщина слоя загустителя уменьшается до полного его испарения (рис. 1, стадия IV). После этого начинает испаряться горячая жидкость со свободной поверхности (рис. 1, стадия IV).

В окрестности капли расплава топлива в результате диффузии формируется горячая парогазовая смесь (рис. 1, стадия IV). Конвективные течения газов в этой области не описывались по двум причинам. Во-первых, процесс зажигания рассматривался в неподвижной воздушной среде. Во-вторых, результаты экспериментального [3] и теоретического [19] исследований иллюстрируют, что термогравитационная конвекция оказывает влияние на закономерности физико-химических процессов уже после воспламенения топлива.

При достижении предельных условий происходит воспламенение в газовой среде (рис. 1, стадия V). В качестве критерия воспламенения принято выполнение условия быстрого роста температуры горячей газовой смеси в окрестности частицы топлива выше значения  $T_a$ , соответствующее выполнению условий теплового воспламенения Н.Н. Семенова и Д.А. Франк-Каменецко-

го. Какие-либо дополнительные критерии, свидетельствующие об устойчивости исследуемого процесса и его дальнейшем переходе в стационарное горение, не принимались, так как экспериментально установлено [3, 15], что топливо полностью выгорало после воспламенения. Кратковременные вспышки (неустойчивый процесс инициирования горения) не были зарегистрированы в экспериментах.

Сложность решения сформулированной задачи состоит в динамическом изменении положения границ компонентов в системе (рис. 1) на разных этапах индукционного периода вследствие протекания взаимосвязанных процессов плавления топлива и испарения его компонентов. Интенсивности протекания этих процессов различаются, поэтому границы компонентов перемещаются в пространстве также с разными скоростями в направлении центра горячей частицы топлива. Размер последней ( $r = r_p$ ) уменьшается в течение индукционного периода при испарении компонентов топлива.

По данным выполненных экспериментальных исследований [17, 20] процессов зажигания одиночных частиц типичных гелеобразных топлив в неподвижном разогретом воздухе (при варьировании температуры в диапазоне 800–1000°C) были установлены максимальные размеры области, в которой происходило воспламенение горячей парогазовой смеси, формирующейся в течение периода индукции. На основании достаточно большого объема экспериментальных данных сделан обоснованный вывод, что размер (радиус) области горячей парогазовой смеси в окрестности капли расплава гелеобразного топлива не превышает 5 мм для близких к предельным условиям зажигания, когда длительность периода индукции и, соответственно, время формирования горячей парогазовой смеси максимальны. Это означает, что в рамках алгоритма численного решения задачи зажигания в момент воспламенения ни газообразные продукты испарения топлива, ни формирующийся фронт горения не достигают внешней границы

области решения задачи с координатой  $r_l = 5$  мм. Таким образом, координаты внешней границы ( $r = r_l$ ) области решения (рис. 1) при постановке задачи приняты постоянными. Кроме этого, интенсивность экзотермической реакции в газовой среде напрямую зависит от диффузии компонентов (горючее и окислитель) в этой области при формировании горючей газовой смеси.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Процессы тепломассопереноса и экзотермического реагирования в области решения задачи зажигания (рис. 1) описываются системой дифференциальных уравнений в частных производных, записанных в сферической системе координат. Математическая модель сформулирована в одномерной постановке, описывающей изменение характеристик в рассматриваемой системе вдоль радиуса вследствие равномерности подвода теплоты к поверхности сферической частицы топлива.

Алгоритм решения задачи зажигания предполагает реализацию нескольких вычислительных схем, каждая из которых определялась геометрической структурой области решения задачи, соответствующей разным этапам протекания физико-химических процессов в течение индукционного периода (рис. 1). В рамках каждого из приведенных ниже этапов нумерация координат границ разных компонентов системы “частица топлива – воздух” осуществлялась от центра горючей частицы топлива ( $r = 0$ ) в направлении внешней границы области решения ( $r = r_l$ ). Типичный вариант схемы области решения задачи приведен на рис. 1, стадия III.

#### Первый этап при $0 \leq t \leq t_1$ (рис. 1, стадия I)

Уравнение теплопроводности для гелеобразного топлива ( $0 < r < r_1$ ) есть

$$\rho_1 C_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \lambda_1 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_1}{\partial r} \right), \quad (1)$$

где  $C$  – теплоемкость, Дж/кг · К;  $\lambda$  – теплопроводность, Вт/м · К;  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $r$  – радиальная координата, м.

Уравнение теплопроводности для воздуха ( $r_1 < r < r_l$ ) есть

$$\rho_5 C_5 \frac{\partial T_5}{\partial t} = \lambda_5 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_5}{\partial r} \right). \quad (2)$$

Начальные условия:

$$T_1 = T_0, \quad T_5 = T_a, \quad \mu_f = 0, \quad \mu_g = 0, \quad \mu_a = 1, \quad (3)$$

где  $\mu$  – массовая концентрация.

Граничные условия:

$$\frac{\partial T_1}{\partial r} = 0 \quad \text{при} \quad r = 0; \quad (4)$$

$$-\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} = -\lambda_5 \frac{\partial T_5}{\partial r} - \varepsilon \sigma (T_a^4 - T_1^4), \quad (5)$$

$$T_1 = T_5 \quad \text{при} \quad r = r_1,$$

где  $\varepsilon$  – степень черноты.

$$T_5 = T_a \quad \text{при} \quad r = r_l. \quad (6)$$

#### Второй этап при $t_1 < t \leq t_2$ (рис. 1, стадия II)

Уравнение теплопроводности для гелеобразного топлива ( $0 < r < r_1$ ) есть

$$\rho_1 C_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \lambda_1 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_1}{\partial r} \right). \quad (7)$$

Уравнение теплопроводности для расплава гелеобразного топлива ( $r_1 < r < r_2$ ) –

$$\rho_2 C_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \lambda_2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_2}{\partial r} \right). \quad (8)$$

Уравнение теплопроводности для воздуха ( $r_2 < r < r_l$ ) –

$$\rho_5 C_5 \frac{\partial T_5}{\partial t} = \lambda_5 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_5}{\partial r} \right). \quad (9)$$

Начальные условия соответствуют условиям окончания предыдущего этапа. Граничные условия:

$$\frac{\partial T_1}{\partial r} = 0 \quad \text{при} \quad r = 0; \quad (10)$$

$$-\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} = -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r}, \quad T_1 = T_2 \quad \text{при} \quad r = r_1; \quad (11)$$

$$-\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} = -\lambda_5 \frac{\partial T_5}{\partial r} - \varepsilon \sigma (T_a^4 - T_2^4), \quad (12)$$

$$T_2 = T_5 \quad \text{при} \quad r = r_2;$$

$$T_5 = T_a \quad \text{при} \quad r = r_l. \quad (13)$$

#### Третий этап при $t_2 < t \leq t_3$ (рис. 1, стадия III)

Уравнение теплопроводности для гелеобразного топлива ( $0 < r < r_1$ ) есть

$$\rho_1 C_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \lambda_1 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_1}{\partial r} \right). \quad (14)$$

Уравнение теплопроводности для горючей жидкости ( $r_1 < r < r_2$ ) –

$$\rho_3 C_3 \frac{\partial T_3}{\partial t} = \lambda_3 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_3}{\partial r} \right). \quad (15)$$

Уравнение теплопроводности для загустителя ( $r_2 < r < r_3$ ) –

$$\rho_4 C_4 \frac{\partial T_4}{\partial t} = \lambda_4 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_4}{\partial r} \right). \quad (16)$$

Уравнение теплопроводности для парогазовой смеси ( $r_3 < r < r_l$ ) –

$$\rho_5 C_5 \frac{\partial T_5}{\partial t} = \lambda_5 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_5}{\partial r} \right). \quad (17)$$

Уравнение диффузии паров загустителя в воздухе ( $r_3 < r < r_l$ ) –

$$\rho_5 \frac{\partial \mu_g}{\partial t} = \rho_5 D_5 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \mu_g}{\partial r} \right), \quad (18)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;

$$\mu_g + \mu_a = 1. \quad (19)$$

При реализации данного этапа исследуемого процесса предполагалось, что пары загустителя являются инертным компонентом газовой смеси, который не участвует в химических реакциях, протекающих в окрестности частицы топлива. Процессы испарения и диффузии относительно холодных паров загустителя оказывают влияние только на формирование температурного поля в области решения задачи зажигания (рис. 1).

Теплофизические характеристики газовой смеси вычислялись по объемным концентрациям воздуха и паров загустителя:

$$\rho_5 = \rho_g \Phi_g + \rho_a \Phi_a, \quad C_5 = C_g \mu_g + C_a \mu_a, \quad \lambda_5 = \lambda_g \Phi_g + \lambda_a \Phi_a, \quad \Phi_g = \frac{\mu_g / \rho_g}{\mu_g / \rho_g + \mu_a / \rho_a}, \quad \Phi_g + \Phi_a = 1, \quad (20)$$

где  $\Phi$  – объемная концентрация.

Начальные условия соответствуют условиям окончания предыдущего этапа. Граничные условия:

$$\frac{\partial T_1}{\partial r} = 0 \quad \text{при } r = 0; \quad (21)$$

$$-\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} = -\lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial r}, \quad T_1 = T_3 \quad \text{при } r = r_1; \quad (22)$$

$$-\lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial r} = -\lambda_4 \frac{\partial T_4}{\partial r}, \quad T_3 = T_4 \quad \text{при } r = r_2; \quad (23)$$

$$-\lambda_4 \frac{\partial T_4}{\partial r} = -\lambda_5 \frac{\partial T_5}{\partial r} - \varepsilon \sigma (T_a^4 - T_4^4) + Q_4 W_4, \quad (24)$$

$$T_4 = T_5 \quad \text{при } r = r_3;$$

где  $-\rho_g D_g \partial \mu_g / \partial r = W_4$ ;

$$T_5 = T_a, \quad \frac{\partial \mu_g}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial \mu_a}{\partial r} = 0 \quad \text{при } r = r_l. \quad (25)$$

#### Четвертый этап при $t_3 < t \leq t_4$ (рис. 1, стадия IV)

Уравнение теплопроводности для гелеобразного топлива ( $0 < r < r_l$ ) –

$$\rho_1 C_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \lambda_1 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_1}{\partial r} \right). \quad (26)$$

Уравнение теплопроводности для горючей жидкости ( $r_1 < r < r_2$ ) –

$$\rho_3 C_3 \frac{\partial T_3}{\partial t} = \lambda_3 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_3}{\partial r} \right). \quad (27)$$

Уравнение энергии для парогазовой смеси ( $r_2 < r < r_l$ ) –

$$\rho_5 C_5 \frac{\partial T_5}{\partial t} = \lambda_5 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_5}{\partial r} \right) + Q_5 W_5. \quad (28)$$

Уравнение диффузии паров горючей жидкости в воздухе ( $r_2 < r < r_l$ ) –

$$\rho_5 \frac{\partial \mu_f}{\partial t} = \rho_5 D_5 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \mu_f}{\partial r} \right) - W_5, \quad (29)$$

$$\text{где } \mu_f + \mu_a = 1. \quad (30)$$

Предполагалось, что при постановке задачи на этом этапе газовая смесь в окрестности частицы состоит из паров горючей жидкости и воздуха. Присутствие паров загустителя, формирующихся на предыдущем этапе исследуемого процесса, в составе парогазовой смеси не учитывалось. Согласно физике процесса пары загустителя вытесняются из окрестности частицы топлива в окружающую газовую среду при формировании горючей газовой смеси в условиях интенсивного вдува паров горючей жидкости с поверхности капли расплава топлива в среду окислителя.

Теплофизические характеристики газовой смеси вычислялись по объемным концентрациям паров горючей жидкости и воздуха:

$$\rho_5 = \rho_f \Phi_f + \rho_a \Phi_a, \quad C_5 = C_f \mu_f + C_a \mu_a, \quad \lambda_5 = \lambda_f \Phi_f + \lambda_a \Phi_a, \quad (31)$$

$$\Phi_g = \frac{\mu_f / \rho_f}{\mu_f / \rho_f + \mu_a / \rho_a}, \quad \Phi_f + \Phi_a = 1.$$

Начальные условия соответствуют условиям окончания предыдущего этапа. Граничные условия:

$$\frac{\partial T_1}{\partial r} = 0 \quad \text{при } r = 0; \quad (32)$$

$$-\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} = -\lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial r}, \quad T_1 = T_3 \quad \text{при } r = r_1; \quad (33)$$

$$-\lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial r} = -\lambda_5 \frac{\partial T_5}{\partial r} - \varepsilon \sigma (T_a^4 - T_3^4) + Q_3 W_3, \quad (34)$$

$$T_3 = T_5 \quad \text{при } r = r_2,$$

где  $-\rho_f D_f \frac{\partial \mu_f}{\partial r} = W_3$ ;

$$T_5 = T_a, \quad \frac{\partial \mu_f}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial \mu_a}{\partial r} = 0 \quad \text{при } r = r_1. \quad (35)$$

#### Пятый этап при $t_4 < t \leq t_d$ (рис. 1, стадия V)

Уравнение теплопроводности для горючей жидкости ( $0 < r < r_1$ ) есть

$$\rho_3 C_3 \frac{\partial T_3}{\partial t} = \lambda_3 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_3}{\partial r} \right). \quad (36)$$

Уравнение энергии для парогазовой смеси ( $r_1 < r < r_j$ ) –

$$\rho_5 C_5 \frac{\partial T_5}{\partial t} = \lambda_5 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_5}{\partial r} \right) + Q_5 W_5. \quad (37)$$

Уравнение диффузии паров горючей жидкости в воздухе ( $r_1 < r < r_j$ ) –

$$\rho_5 \frac{\partial \mu_f}{\partial t} = \rho_5 D_5 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \mu_f}{\partial r} \right) - W_5, \quad (38)$$

$$\text{где } \mu_f + \mu_a = 1. \quad (39)$$

Теплофизические характеристики газовой смеси вычислялись аналогично (31). Начальные условия соответствуют условиям окончания предыдущего этапа. Граничные условия:

$$\frac{\partial T_3}{\partial r} = 0 \quad \text{при } r = 0; \quad (40)$$

$$-\lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial r} = -\lambda_5 \frac{\partial T_5}{\partial r} - \varepsilon \sigma (T_a^4 - T_3^4) + Q_3 W_3, \quad (41)$$

$$T_3 = T_5 \quad \text{при } r = r_1;$$

где  $-\rho_f D_f \frac{\partial \mu_f}{\partial r} = W_3$ ;

$$T_5 = T_a, \quad \frac{\partial \mu_f}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial \mu_a}{\partial r} = 0 \quad \text{при } r = r_1. \quad (42)$$

Массовые скорости испарения горючей жидкости ( $W_3$ ) и загустителя ( $W_4$ ) задавались постоянными и соответствующими средним значениям характеристик, установленным экспериментально [17]. Скорость реакции окисления парогазовой смеси описывается аррениусовской зависимостью:

$$W_5 = \rho_5 \mu_f \mu_a k_5^0 \exp \left( -\frac{E_5}{R_5 T_5} \right), \quad (43)$$

где  $E$  – энергия активации, Дж/моль;  $k$  – предэкспоненциальный множитель,  $\text{с}^{-1}$ ;  $R_5$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К. Положение фронта плавления гелеобразного топлива определялось по координатам изотермы, температура которой соответствовала значению температуры плавления топлива  $T = T_{melt}$ .

Для решения системы нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных с соответствующими начальными и нелинейными граничными условиями разработан алгоритм (рис. 2), основанный на применении группы численных методов: конечных разностей, локально-одномерного, итераций и прогонки с использованием неявной четырехточечной разностной схемы. Выражения “ $\geq 3$ ”, “ $\leq 3$ ”, “ $\geq 6$ ”, приведенные в блок-схеме алгоритма численного решения (рис. 2), иллюстрируют параметры разностной сетки. Численные значения в элементах сравнения характеризуют число узлов разностной сетки. Так как в рамках разработанного алгоритма описывается динамическое изменение большой группы границ (фронт плавления, граница “горючая жидкость – расплав загустителя”, граница поверхности капли расплава топлива), то для реализации корректных вычислений в пределах различных областей необходимо не менее трех узлов разностной сетки (в соответствии с используемой четырехточечной разностной схемой), приходящихся на соответствующие области.

Алгоритм решения (рис. 2) предполагает последовательную проверку на каждом шаге по времени условий, соответствующих реализации одного из пяти основных этапов индукционного процесса, пересчета на соответствующих этапах координат границ “гелеобразное топливо – расплав” (рис. 1, стадия II), “гелеобразное топливо – горючая жидкость”, “горючая жидкость – загуститель”, “загуститель – газ” (рис. 1, стадия III), “горючая жидкость – газ” (рис. 1, стадия IV), а также проверку условий прекращения вычислений характеристик процесса, соответствующих сформулированному критерию зажигания. Время задержки воспламенения гелеобразного топлива соответствовало значению времени в момент останова работы вычислительного алгоритма. В условиях, когда зажигание топлива не происходило, расчет характеристик процесса продолжался до полного испарения всех компонентов топлива (т.е. при условии  $r_p \rightarrow 0$ ).

Положения координат подвижных границ в области решения задачи зажигания (рис. 1) определялись следующим образом:

– координата границы “гелеобразное топливо – расплав”  $r = r_1$  (рис. 1, стадия II) соответствовала координате изотермы  $T = T_{melt}$ ;

– координата границы “гелеобразное топливо – горючая жидкость”  $r = r_1$  (рис. 1, стадия III) после разделения расплава топлива на исходные компоненты аналогично границе “гелеобразное топливо – расплав”  $r = r_1$  (рис. 1, стадия II) соответствовала координате изотермы  $T = T_{melt}$ ;

– координата границы “горючая жидкость – загуститель”  $r = r_2$  (рис. 1, стадия III) вычислялась

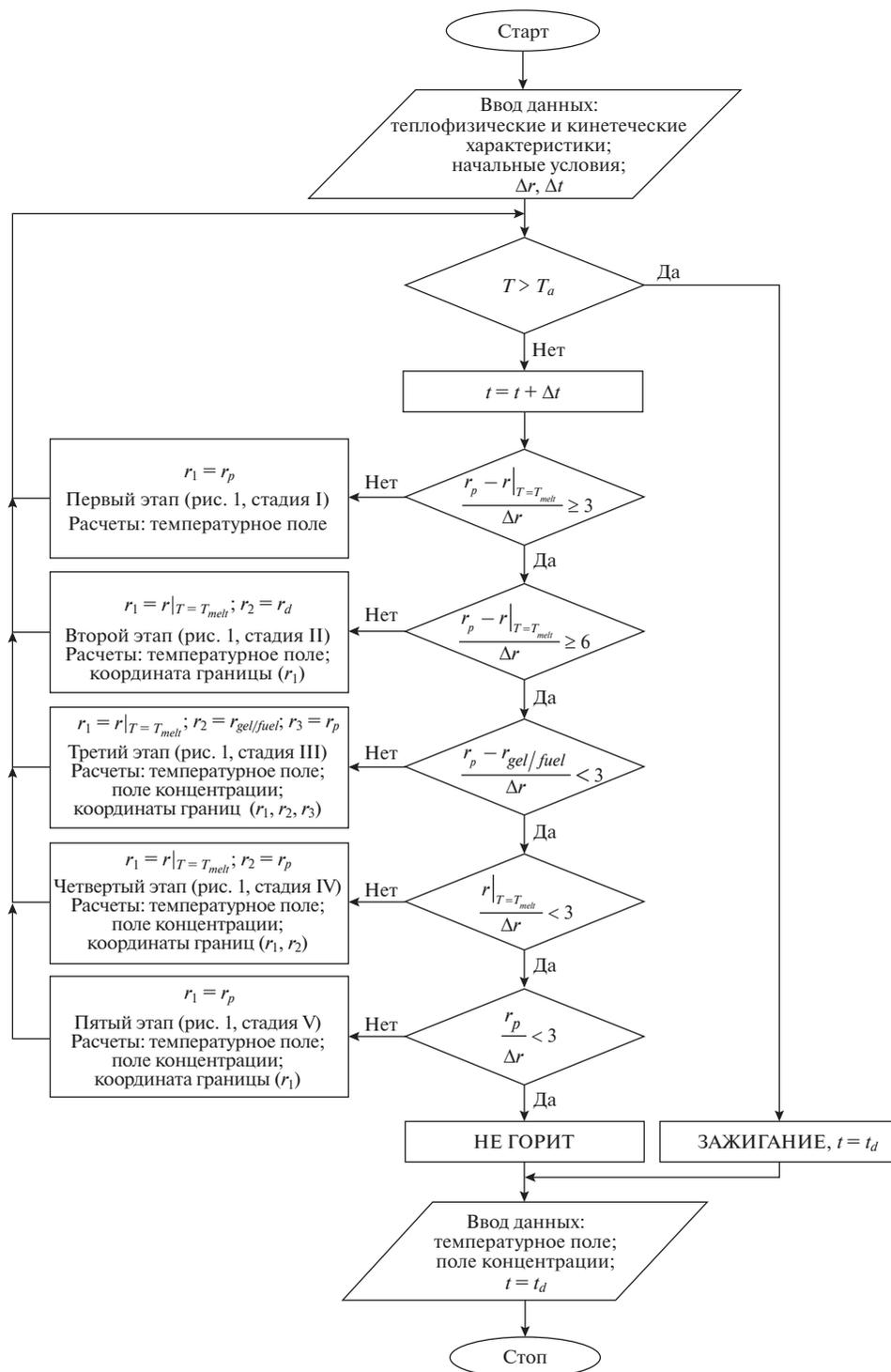


Рис. 2. Блок-схема алгоритма численного решения задачи зажигания гелеобразного топлива.

в соответствии с соотношением концентраций компонентов гелеобразного топлива (горючая жидкость, загуститель) по выражению

$$r_2 = \left( \frac{\rho_4 r_3^3 + \mu_4 \rho_3 r_1^3}{\mu_4 \rho_3 + \rho_4} \right)^{1/3}; \quad (44)$$

– координата границы “загуститель – газ”  $r = r_3 = r_p$  (рис. 1, стадия III) вычислялась в соответствии со скоростью испарения загустителя:

$$r_3 = \left( (r_3 + \Delta r)^3 - \frac{3(r_3 + \Delta r)^2 W_4 \Delta t}{\rho_4} \right)^{1/3}; \quad (45)$$

Таблица 1. Теплофизические характеристики компонентов системы “частица топлива – воздух”

Компонент	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$C$ , Дж/кг · К	$\lambda$ , Вт/м · К	Источник
Воздух	1.161	1190	0.026	[21–23]
Гелеобразное топливо	1010	1380	0.16	[24, 25]
Расплав топлива	941	2565	0.17	[21–23]
Горючая жидкость (в составе топлива)	890	1850	0.10	[21–23]
Загуститель (в составе топлива)	998.2	4183	0.60	[21–23]
Пары горючего	2.5	3876	0.072	[24, 25]
Пары загустителя	0.017	1877	0.024	[21–23]

Таблица 2. Характеристики физико-химических процессов

Характеристика	Значение	Источник
Тепловой эффект испарения горючей жидкости ( $Q_3$ ), Дж/кг	$0.14 \cdot 10^6$	[26]
Тепловой эффект испарения загустителя ( $Q_4$ ), Дж/кг	$2.26 \cdot 10^6$	[26]
Тепловой эффект реакции окисления парогазовой смеси ( $Q_5$ ), Дж/кг	$38 \cdot 10^6$	[26]
Предэкспоненциальный множитель ( $k_5^0$ ), с <sup>-1</sup>	$8 \cdot 10^5$	[21–23]
Энергия активации ( $E_5$ ), Дж/моль	$60 \cdot 10^3$	[21–23]
Массовая скорость процесса испарения горючей жидкости ( $W_3$ ), кг/м <sup>2</sup> · с	$(25 \cdot 10^{-3})^*$	[3]
Массовая скорость процесса испарения загустителя ( $W_4$ ), кг/м <sup>2</sup> · с	$(15.3 \cdot 10^{-3})^*$	[3]

\* Средние значения установлены при анализе экспериментальных данных [3].

– координата границы “горючая жидкость – газ”  $r = r_2 = r_p$  (рис. 1, стадия IV) после полного испарения сформировавшейся пленки загустителя вычислялась в соответствии со скоростью испарения горючей жидкости:

$$r_2 = \left[ (r_2 + \Delta r)^3 - \frac{3(r_2 + \Delta r)^2 W_3 \Delta t}{\rho_3} \right]^{1/3}. \quad (46)$$

Верификация разработанных математической модели (1)–(46) и алгоритма численного решения (рис. 2) выполнена путем проверки консервативности используемой разностной схемы. Погрешность выполнения закона сохранения энергии в области решения задачи зажигания (рис. 1) вычислялась на каждом шаге по времени. При варьировании в достаточно широких диапазонах значений шага по пространственной координате ( $\Delta r = 10$ –100 мкм) и шага по времени ( $\Delta t = 0.001$ –10 мс) установлено, что относительно небольшая погрешность выполнения баланса энергии (интегральное значение не превышало 4.3%) в рассматриваемой системе (рис. 1) наряду с малыми вычислительными затратами по определению характеристик зажигания достигается при шагах  $\Delta r = 12.5$  мкм и  $\Delta t = 1$  мс.

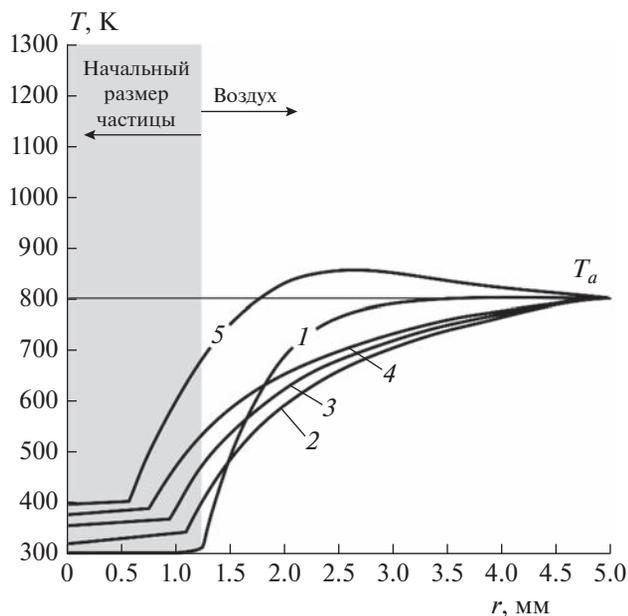
В рамках выполненного исследования среди прочих подходов для верификации разработанной математической модели и результатов чис-

ленного моделирования использован широко распространенный подход сопоставления последних с данными экспериментальных исследований. Графическая иллюстрация этого будет представлена в следующем разделе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Численное моделирование зажигания гелеобразного топлива на основе маслonaполненного криогеля (50 об.% масло + 48 об.% 10%-ного водного раствора ПВС + 2 об.% эмульгатор) выполнено в системе “частица топлива – воздух” (рис. 1) при соответствующих теплофизических свойствах веществ и материалов (табл. 1), а также характеристиках процессов фазовых превращений и химических реакций (табл. 2). Здесь горючая жидкость – индустриальное масло И-40А, загуститель – водный раствор ПВС. Размер области решения задачи зажигания  $r_l = 5$  мм; начальный размер частицы топлива  $r_p = 1.25$  мм; начальная температура топлива  $T_0 = 300$  К; температура разогретого воздуха  $T_a = 750$ –1473 К; температура плавления гелеобразного топлива  $T_{melt} = 330$  К.

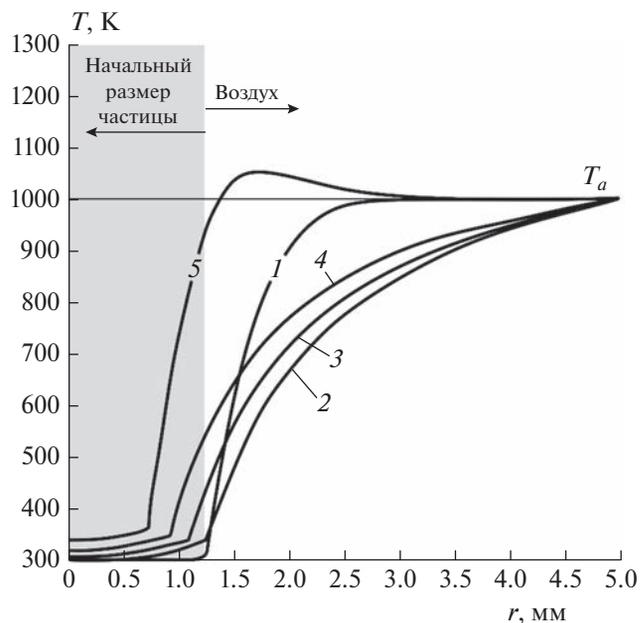
В результате численного моделирования процесса зажигания установлены температурные профили в системе “частица топлива – воздух” (типичные профили приведены на рис. 3–5) для моментов времени  $t = 0.1$  с,  $t = t_d$  ( $t_d$  – время за-



**Рис. 3.** Температурные профили в системе “частица топлива – воздух” при  $T_a = 800$  К в разные моменты времени  $t$ : 1 – 0.1 с, 2 – 2.04 с, 3 – 4.07 с, 4 – 6.11 с, 5 – 8.15 с.

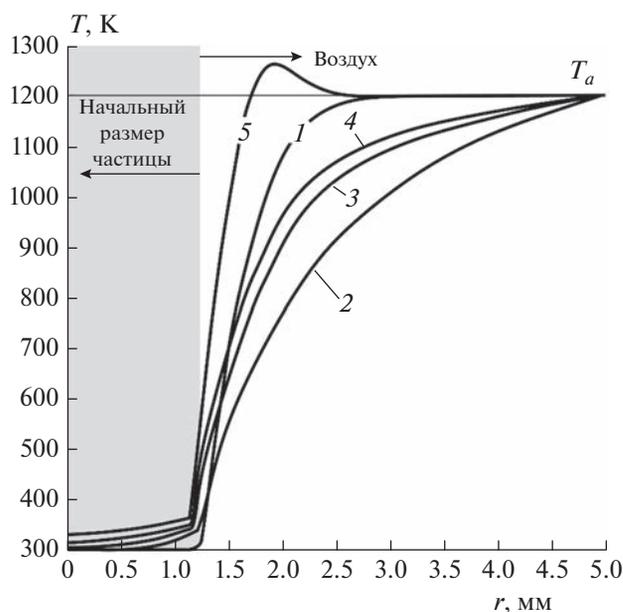
держки воспламенения, с) и трех промежуточных значений температур разогретого воздуха ( $T_a$ ) с равным шагом по времени в диапазоне 800–1200 К. Точки перегиба на температурных профилях при  $0 < r \leq r_p$  соответствуют координате поверхности капли расплава топлива.

Полученные результаты иллюстрируют (рис. 3–5) основные закономерности физико-химических процессов, протекающих в течение периода индукции. В начальный момент времени частица относительно холодного топлива при температуре 300 К помещается в разогретый до температуры  $T_a$  воздух (окислитель). Прогрев горючей частицы топлива ведет к плавлению приповерхностного слоя и испарению компонентов. Так как температура плавления топлива составляет  $T_{melt} = 330$  К, то относительно холодные пары с температурой не менее 330 К поступают в окрестность горючей частицы топлива (разогретый до высоких температур окислитель), тем самым снижая температуру газовой среды в этой области (кривые 3 на рис. 3–5). При прогреве частицы фронт плавления топлива смещается в глубинные слои (рис. 1), температура расплава топлива повышается, интенсивность испарения его компонентов (загустителя и горючей жидкости) возрастает. Это ведет к более существенному снижению температуры газовой смеси в окрестности горючей частицы топлива (кривые 2 на рис. 3–5) вследствие роста поглощения теплоты испарения и концентрации относительно холодных паров.

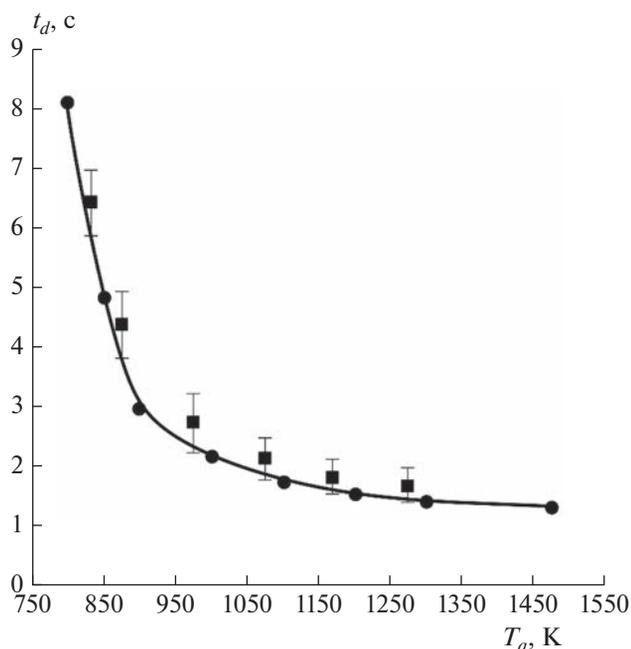


**Рис. 4.** Температурные профили в системе “частица топлива – воздух” при  $T_a = 1000$  К в разные моменты времени  $t$ : 1 – 0.1 с, 2 – 0.55 с, 3 – 1.09 с, 4 – 1.64 с, 5 – 2.19 с.

По мере формирования газовой смеси в результате диффузии паров ее температура повышается при перемешивании продуктов испарения топлива (с температурой немногим более 330 К) с разо-



**Рис. 5.** Температурные профили в системе “частица топлива – воздух” при  $T_a = 1200$  К в разные моменты времени  $t$ : 1 – 0.1 с, 2 – 0.386 с, 3 – 0.77 с, 4 – 1.16 с, 5 – 1.55 с.



**Рис. 6.** Зависимость времени задержки воспламенения горючей частицы гелеобразного топлива от температуры разогретого воздуха: ● — данные численного моделирования, ■ — экспериментальные данные [3].

гретым воздухом (кривые 3 и 4 на рис. 3–5). В результате экзотермической реакции горючего компонента и окислителя температура газовой смеси стремится к значению  $T_a$ . При достижении предельных условий происходит ее воспламенение, о чем свидетельствует быстрый рост температуры газовой смеси в окрестности частицы топлива выше значения  $T_a$  (кривые 5 на рис. 3–5).

Температура источника энергии оказывает существенное влияние на интенсивность физико-химических процессов в течение индукционного периода. Чем выше  $T_a$ , тем выше градиент температуры в горючей частице топлива (температура поверхности соответствует  $T_{melt}$ , а температура в центре частицы —  $T_0$ ), меньше время задержки воспламенения, менее существенно изменяется размер частицы топлива в течение периода индукции, ближе к поверхности частицы располагается зона зажигания (вследствие меньшей концентрации горючих паров в окрестности частицы топлива), характеризующаяся температурным экстремумом (кривые 5 на рис. 3–5) аналогично экспериментальным зависимостям [27]. Выявленные закономерности будут более подробно проанализированы при дальнейшем обсуждении результатов численного моделирования.

На рис. 6 приведена зависимость времени задержки воспламенения горючей частицы гелеобразного топлива от температуры разогретого возду-

ха. Температура  $T_a = 800$  К является минимально необходимой для зажигания частицы гелеобразного топлива. При меньших значениях температуры воздуха топливо не горит. В результате прогрева горючей частицы топливо плавится. Компоненты расплава (загуститель и горючее) испаряются. В таких условиях энергии источника нагрева недостаточно для воспламенения формирующейся парогазовой смеси. Результаты численного моделирования хорошо соответствуют экспериментальным данным [3], полученным в идентичных условиях. Различия времен задержки воспламенения не превышают случайной погрешности (20%) регистрации  $t_d$  в экспериментах [3]. Можно сделать вывод о достаточно достоверном прогнозе характеристик зажигания частицы гелеобразного топлива на основе органического полимерного загустителя в рамках разработанной математической модели (1)–(46). Стоит отметить, что теоретически установленные времена задержки воспламенения топлива в диапазоне температур разогретого воздуха 800–1473 К снижаются более чем в 6 раз (рис. 6). При близких к предельным условиям зажигания (когда  $t_d = 8.15$  с) длительность индукционного периода асимптотически стремится к бесконечности при  $T_a \rightarrow 800$  К (рис. 6). При относительно высокой интенсивности физико-химических процессов (при  $T_a > 1150$  К) время задержки воспламенения топлива не превышает 1.3 с (рис. 6).

Длительность индукционного периода условно можно разделить на два этапа. Первый этап — преобладание процессов тепломассопереноса при прогреве частицы топлива, формировании горючей парогазовой смеси, ее прогреве. Второй этап — преобладание химических реакций при взаимодействии компонентов газовой смеси. Характерные времена этих этапов достаточно существенно различаются. Длительность первого этапа составляет 70–90% от времени  $t_d$  (в зависимости от температуры разогретого воздуха). Второй этап протекает гораздо интенсивнее, и его длительность зависит в основном от кинетических параметров химической реакции горючего компонента и окислителя. Поэтому процессы тепломассопереноса оказывают достаточно существенное влияние на интенсивность зажигания топлива в целом.

В табл. 3 приведены значения радиусов капель расплава топлива в момент зажигания, расстояний от их поверхности до зоны воспламенения в газовой среде при разных температурах разогретого воздуха ( $T_a = 800$ –1473 К), а также соответствующих объемов испарившихся компонентов топлива в течение индукционного периода. Положение зоны воспламенения в газовой среде контролировалось по координате максимума температуры соответствующего температурного профиля (см. кривые 5 на рис. 3–5) в системе “ча-

Таблица 3. Значения радиусов ( $r_d$ ) капли расплава топлива в момент зажигания, расстояний ( $L$ ) от ее поверхности до зоны воспламенения в газовой среде и соответствующих объемов ( $V$ ) испарившихся компонентов топлива в течение индукционного периода

$T_a$ , К	$r_d$ , мм	$L$ , мм	$V$ , мм <sup>3</sup>
800	0.978	1.704	4.261
900	0.990	1.404	4.115
1000	1.027	1.015	3.642
1100	1.115	0.927	2.374
1200	1.165	0.764	1.557
1300	1.183	0.652	1.246
1400	1.190	0.564	1.122
1473	1.194	0.506	1.051

стица топлива – воздух”. Полученные результаты (табл. 3) иллюстрируют ранее выявленную тенденцию закономерностей протекания физико-химических процессов в течение индукционного периода. При температурах разогретого воздуха не более 1000 К частица гелеобразного топлива в течение индукционного периода плавится во всем объеме. Топливо гарантированно не загорается до полного испарения пленки загустителя, поэтому в таких условиях (при  $T_a = 800–1000$  К) размер капли расплава и, соответственно, ее объем изменяются существенно. Последний к моменту зажигания уменьшается более чем в 2 раза по сравнению с начальным объемом горючей частицы топлива. Также при разной интенсивности подвода теплоты к топливу по-разному располагается зона воспламенения в газовой среде относительно поверхности капли расплава топлива. При близких к предельным условиям зона зажигания расположена на расстоянии от поверхности капли, превышающем  $r_p$ . В условиях более интенсивного подвода теплоты ( $T_a \rightarrow 1500$  К) удаление зоны зажигания от поверхности капли расплава не превышает и половины  $r_p$  (табл. 3).

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что разработанная математическая модель может быть использована на практике для достоверного прогноза характеристик процесса зажигания частиц типичных гелеобразных топлив на основе органического полимерного загустителя в разогретом воздухе. Результаты такого исследования являются основой для проведения опытно-конструкторских работ при разработке технологий применения перспективных топлив, в том числе содержащих мелкодисперсные частицы металлов [28–30], в авиакосмической технике.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная математическая модель описывает процесс зажигания в рамках предельного режима, при котором скорость подвода теплоты от источника к топливу и горючей парогазовой смеси ограничена, т.е. характерное время прогрева много больше характерного времени химической реакции. В этом случае лимитирующими факторами интенсивности процесса являются теплоподвод и диффузия, а экзотермическую реакцию можно полагать протекающей равномерно с учетом соответствующих условий в газовой среде в окрестности горючей частицы топлива. Как правило, длительность первого и второго этапов составляет соответственно 70–90% и 30–10% от времени задержки воспламенения  $t_d = 0.3–10.0$  с (в зависимости от температуры разогретого воздуха  $T_a = 800–1473$  К).

Показано, что температура источника энергии оказывает достаточно существенное влияние на интенсивность физико-химических процессов в течение индукционного периода. Чем выше температура воздуха, тем выше градиент температуры в частице топлива, меньше время задержки воспламенения (различие времен составляет до 8 раз в диапазоне температур источника нагрева 800–1473 К), менее существенно уменьшается размер горючей частицы топлива (до 15% относительно начального значения) в течение периода индукции, ближе к поверхности частицы располагается зона зажигания (вследствие меньшей концентрации горючих паров в газовой среде).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-13-00031; <https://rscf.ru/project/18-13-00031/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mishra D.P., Patyal A., Padhwai M. // Fuel. 2011. V. 90. № 5. P. 1805.
2. Solomon Y., Natan B., Cohen Y. // Combust. and Flame. 2009. V. 156. № 1. P. 261.
3. Verzhinina K.Y., Glushkov D.O., Nigay A.G. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 16. P. 6830.
4. Rapp D.C., Zurawski R.L. // Pros. 24th Joint Propulsion Conf. Boston, Massachusetts, USA: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1988. P. 1.
5. Hodge K.F., Crofoot T.A., Nelson S. // Pros. 35th Joint Propulsion Conf. Reston, Virginia, USA: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1999. P. 1.
6. Varma M., Pein R. // Intern. J. Energ. Mater. Chem. Propuls. 2009. V. 8. № 6. P. 501.
7. Caldas Pinto P., Hopfe N., Ramsel J. et al. // Pros. 7th Europ. conf. for aeronautics and space sciences (EU-CASS). Milan, Italy: EUCASS association, 2017. P. 1.
8. Hassid S., Natan B. // J. Propuls. Power. 2013. V. 29. № 6. P. 1337.
9. Nave O., Bykov V., Gol'Dshtein V. et al. // Fuel. 2011. V. 90. № 11. P. 3410.

10. *He B., Nie W., Feng S. et al.* // Propellants, Explos. Pyrotech. 2013. V. 38. № 5. P. 665.
11. *Guan H.-S., Li G.-X., Zhang N.-Y.* // Acta Astronaut. 2018. V. 144. P. 119.
12. *Jyoti B.V.S., Naseem M.S., Baek S.W. et al.* // Combust. and Flame. 2017. V. 183. P. 102.
13. *von Kampen J., Alberio F., Ciezki H.K.* // Aerosp. Sci. Technol. 2007. V. 11. № 1. P. 77.
14. *Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Дорофеев Е.М. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 17.
15. *Glushkov D.O., Kuznetsov G. V., Nigay A.G. et al.* // J. Energy Inst. 2019. V. 92. № 6. P. 1944.
16. *Glushkov D.O., Nigay A.G., Yanovsky V.A. et al.* // Energy and Fuels. 2019. V. 33. № 11. P. 11812.
17. *Glushkov D.O., Pleshko A.O., Yashutina O.S.* // Intern. J. Heat Mass Transf. 2020. V. 156. P. 119895.
18. *Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Nigay A.G. et al.* // Powder Technol. 2020. V. 360. P. 65.
19. *Глушков Д.О., Кузнецов Г.В., Стрижак П.А.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 4. С. 38.
20. *Glushkov D.O., Paushkina K.K., Pleshko A.O. et al.* // Fuel. 2022. V. 313. P. 123024.
21. *Reid R.C., Sherwood T.K., Street R.E.* // Phys. Today. 1959. V. 12. № 4. P. 38.
22. *Юренин В.Н., Лебедев П.Д.* Теплотехнический справочник. Т. 1. М.: Энергия, 1975.
23. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: ООО "Старс", 2006.
24. *Штехер М.С.* Топлива и рабочие тела ракетных двигателей. М.: Машиностроение, 1976.
25. *Щетинков Е.С.* Физика горения газов. М.: Наука, 1965.
26. *Глушков Д.О., Кузнецов Г.В., Стрижак П.А. и др.* Гелеобразные топлива: приготовление, реология, распыление, горение. Новосибирск: СО РАН, 2020.
27. *Вершинина К.Ю., Глушков Д.О., Кузнецов Г.В. и др.* // Химия твердого топлива. 2016. № 2. С. 21.
28. *Лебедева Е.А., Астафьева С.А., Истомина Т.С.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 24.
29. *Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 34.
30. *Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52.

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИЛИЦЕНОВОГО АНОДА НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ

© 2023 г. А. Е. Галашев<sup>1, 2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*E-mail: galashev@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 12.04.2022;

после доработки 04.07.2022;

принята в печать 20.07.2022

Методом молекулярной динамики исследованы структуры двухслойного силицена и поддерживающей его пленки 4Н-модификации карбида кремния, выполняющих роль анода литий-ионного аккумулятора. Поведение такого комбинированного анода рассмотрено в условиях его вертикального заполнения литием. В листах силицена присутствовали вакансионные дефекты в виде би-, три- и гексавакансий. Ионы лития, направляемые перпендикулярно плоскости силицена, осаждались на листах силицена, оставались в силиценовом канале и частично проникали на поверхность подложки. Вертикальные смещения атомов в верхнем листе силицена после интеркаляции лития существенно превосходили соответствующие смещения в нижнем листе, соприкасающемся с подложкой. Построение многогранников Вороного отдельно для Si- и C-подсистем карбида кремния позволило выявить структурные особенности каждой из подсистем исследуемой двумерной слоистой структуры.

*Ключевые слова:* анод, карбид кремния, многогранник Вороного, молекулярная динамика, силицен, структура.

DOI: 10.31857/S0207401X2302005X, EDN: IWOPGN

### ВВЕДЕНИЕ

Теоретически использование кремния вместо углерода в качестве материала анода литий-ионного аккумулятора (ЛИА) может на порядок увеличить емкость этого электрода [1]. Однако объем кремниевого электрода существенно (в 3 раза) увеличивается после интеркаляции лития [2]. После нескольких циклов зарядки/разрядки происходит растрескивание материала анода, приводящее к выходу из строя всей батареи. Таким образом, кристаллический кремний оказывается непригодным в конструировании литий-ионных источников тока. Казалось бы, ситуацию можно исправить, опираясь на сильную связь углерода с кремнием, т.е. внедряя атомы углерода в кремниевый материал. В частности, углерод можно использовать как герметизирующий слой, покрывающий поверхность кремниевого электрода [3]. Такая конструкция эффективно компенсирует изменение объема и во многом способствует сохранению емкости [4]. Однако такой материал оказывается недостаточно устойчивым к динамическим циклам, сопровождающим работу электрохимического устройства. Кроме того, сильная

склонность к связыванию Si и C создает тенденцию к образованию карбида кремния (SiC) [5]. Исследования показали, что благодаря применению анода из карбида кремния можно достичь достаточно высокой обратимой емкости (например,  $1200 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  за 200 циклов) [6]. Однако по-прежнему остается нерешенной проблема увеличения времени жизненного цикла такого электрода.

Силицен может выдерживать большие “кресельные”, “зигзагообразные” и двухосные деформации ( $>0.15$ ) [7]. Упругие константы второго порядка и модуль Юнга в плоскости также указывают на то, что силицен механически стабилен. Механические свойства силицена демонстрируют изотропное поведение. Модуль Юнга силицена как в направлении “зиг-заг”, так и в направлении “кресло” близок к значению в 199.3 ГПа, а коэффициент Пуассона составляет 0.17 [8]. В то же время кристаллический кремний не является упругоизотропным материалом [9]. Значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона для него равны 140–180 ГПа и 0.265–0.275 соответственно. Силицен наследует электрохимические свойства

кремния. Однако емкость силицевого электрода может быть ограничена его прочностью.

Молекулярно-динамические эксперименты показали, что силицен (при его расположении на различных металлических подложках (Ag, Ni, Cu), а также на графене) может оставаться стабильным в ходе циклов литирования/делитирования [10–14]. Силицен не разрушается и возвращается в исходный объем. При этом бездефектный силицен может иметь более значительные напряжения и меньшую емкость, чем силицен, модифицированный вакансионными дефектами [15]. Силицен, легированный фосфором (в результате трансмутации), проявляет необычайную стабильность и улучшенные зарядовые характеристики при литировании, когда он находится на никелевой подложке, легированной медью [16, 17], а также на графитовой подложке, легированной азотом [18]. Заметим, что на графитовой подложке могут быть получены и устойчивые металлические (Au, Cu, Ni, Pd) покрытия, которые сохраняют целостность при адсорбции водорода [19, 20].

Все еще проведено мало работ, посвященных исследованию механизма электрохимической реакции SiC-анода с  $\text{Li}^+$  [6, 21]. Есть мнение, что при взаимодействии SiC с  $\text{Li}^+$  происходит реакция конверсии, т.е. сначала происходит разложение SiC с получением элементарного Si. Это обратимая реакция. Ион  $\text{Li}^+$  может обратимо реагировать с Si [21]. Чаще всего SiC применяется для анодов ЛИА в виде наноразмерных частиц и проволоки [22, 23], в то время как в микроэлектронике больше всего используется пленка SiC. Отметим, что использование пленки SiC в качестве анодного материала имеет ряд преимуществ, среди которых – более высокие однородность и скорость осаждения лития. Однако применение пленки карбида кремния в качестве анода ЛИА требует дополнительного изучения.

В настоящей работе исследуется применимость гибридного материала, полученного совмещением тонкой SiC-пленки с двухслойным силиценом, в качестве анодного материала ЛИА. Для этой цели используется пористый силицен, поры которого представляют собой би-, три- и гексавакансии. При этом интеркаляция системы литием проводится вертикальным способом, т.е. ионы лития, заполняющие в первую очередь двухслойный дефектный силицен, направляются перпендикулярно к его поверхности. Такой способ заполнения силицевого анода литием является более щадящим и почти не исследованным [24].

Цель настоящей работы – изучить интеркаляцию ионов лития в гибридный анод, выполненный в виде дефектного двухслойного силицена, находящегося на подложке из двумерного карби-

да кремния. Основное внимание в этом исследовании уделяется изучению структурных изменений, происходящих в пленке 4H-SiC после проведенной вертикальной интеркаляции.

### КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

К настоящему времени идентифицировано более 250 полиморфов карбида кремния [25]. Наиболее тщательно исследованы структурные, упругие и электронные свойства политопов 2H-SiC и 4H-SiC. Именно эти политопы имеют наиболее благоприятное структурное, упругое и электронное поведение. Прямую аналогию со структурой вюрцита имеет структура 2H-SiC. Она состоит только из элементов А и В, сложенных в виде АВАВАВ. Структура 4H-SiC обладает вдвое более длинным периодом укладки элементов А и В, вторая половина которого отличается от укладки 2H-SiC. Это отличие выражено в закручивании элементов, так что в модификации 4H-SiC формируется укладка АВСВ [25]. Полная энергия этой модификации незначительно ниже соответствующей модификации 2H-SiC, т.е. структура 4H-SiC более устойчива.

Модель комбинированного “силицен/SiC”-анода была сконструирована следующим образом. Подложка SiC была представлена тонкой пленкой 4H-модификации гексагонального карбида кремния с постоянными решетки  $a = 0.3073$  нм,  $c = 1.0053$  нм и содержала 6000 атомов. Гексагональные кольца С покрывали верхнюю поверхность подложки, на которой размещался двухслойный силицен. Лист совершенного силицена содержал 528 атомов Si. Однако моделирование проводилось с использованием дефектного силицена. В каждом листе силицена примерно равномерно по его поверхности размещалось по девять вакансионных дефектов. Силицевый лист мог быть заполнен би-, три-, или гексавакансиями. Поэтому в зависимости от типа размещенных на листе дефектов он был сформирован 510, 501 или 474 атомами. Силицен имел цветочную структуру, экспериментально наблюдаемую на Ag(111)-подложке [26]. Другими словами, элементарная ячейка силицена содержала 18 атомов, шесть из которых возвышались над остальными, отдаляясь от них на 0.74 Å. Листы силицена укладывались со смещением, воспроизводя укладку Бернала АВАВ... При этом выступающие шесть атомов элементарных ячеек листов силицена были обращены наружу. Зазор между листами силицена составлял 0.75 нм. В работах [27–29] было показано, что такой зазор является оптимальным при горизонтальной интеркаляции лития. Именно при таком зазоре наблюдалось максимальное заполнение канала литием, так как с одной сторо-

ны, осуществлялась возможность перемещения ионов  $\text{Li}^+$  по каналу, а с другой – достигалось высокое сцепление иона со стенками канала, что препятствовало выходу  $\text{Li}^+$  из канала. Зазор между нижним листом силицена и подложкой составлял 0.27 нм, т.е. имел такое же значение как при моделировании системы “двухслойный силицен на графитовой подложке” [30, 31].

Для описания взаимодействий между атомами Si внутри листов силицена и атомами Si и C в соединении SiC был использован апробированный и хорошо зарекомендовавший себя для моделирования двумерных систем [10–13] потенциал Терсоффа [32]. Взаимодействие между атомами Si, принадлежащими разным листам силицена, а также между атомами Si силицена и атомами подложки (C и Si) описывалось потенциалом Морзе с параметрами из работы [33]. Потенциал Леннарда-Джонса был применен для описания взаимодействий Li–Li, Li–Si, Li–C с параметрами из работы [34].

Все частицы в системе, за исключением атомов Si, располагающихся по периметру листов силицена, двигались в соответствии с законом ньютоновской механики. Атомы Si, образующие периметр силиценовых листов, были зафиксированы для поддержания устойчивости в целом очень небольшой системы (от 7094 до 7171 атомов) и проходимости силиценового канала. Интегрирование уравнений движения осуществлялось с временным шагом  $\Delta t = 10^{-16}$  с. В отличие от работ [27–29], в настоящей работе представлены результаты вертикального заполнения силиценового канала литием. Этот метод оказался более предпочтительным перед горизонтальным заполнением, так как приводил к меньшему искажению силиценового канала. Изначально ионы  $\text{Li}^+$  случайным образом размещались над верхним листом силицена на высоте 0.6 нм. Они последовательно отправлялись в сторону моделируемого анода через равные промежутки времени, составляющие 10 пс. В течение этого времени ион обязательно попадал в сферу действия атомов Si. До достижения верхнего листа силицена ион  $\text{Li}^+$  двигался вертикально вниз под действием постоянного электрического поля напряженностью  $10^4$  В/м. Оказавшись на поверхности верхнего листа силицена, ион двигался вдоль нее, пока не находил пору, через которую мог пройти дальше вниз. Далее под действием поля ион мог двигаться вдоль поверхности нижнего листа до встречи с порой, присутствующей в этом листе, и даже попадать под нижний лист, проходя через эту пору. Часть ионов  $\text{Li}^+$  (атомов Li) задерживается в силиценовом канале или закрепляется на каком-либо из листов силицена. Время жизни иона  $\text{Li}^+$  было определено интер-

валом в 10 пс, по прошествии которого он превращался в нейтральный атом и утрачивал способность “чувствовать” электрическое поле. Согласно теоретической теории излучения ион  $\text{Li}^+$  должен превращаться в нейтральный атом в среде с отрицательным электрическим потенциалом всего за 1 пс [35]. Полное время интеркаляции составило 1.51 нс. За это время в сторону системы “силицен/SiC” был запущен 151 ион  $\text{Li}^+$ .

Коэффициент самодиффузии рассчитывали через среднеквадратичное смещение атомов  $\langle [\Delta r(t)]^2 \rangle$ :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2\Gamma t} \langle [\Delta r(t)]^2 \rangle,$$

где  $\Gamma = 3$  – размерность пространства, а угловые скобки означают усреднение по времени.

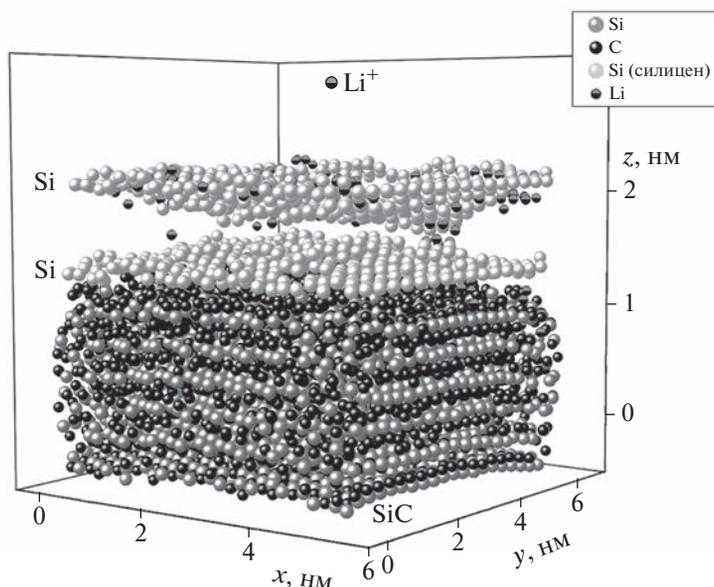
В компьютерном эксперименте информация о детальной структуре малых объектов может быть получена на основе построения многогранников Вороного (МВ). При этом ближний порядок в размещении атомов представляется в форме статистических распределений МВ по числу граней, граней по числу сторон, или в виде распределения углов, образуемых парами геометрических соседей с центральным атомом (центром МВ). Эти распределения в совокупности дают представление о пространственной (трехмерной) структуре атомных упаковок, которое нельзя получить с помощью одномерной функции радиального распределения.

Все расчеты были выполнены методом молекулярной динамики с использованием параллельных вычислений и кода открытого доступа LAMMPS [36]. Расчеты проводились на гибридном вычислителе кластерного типа “УРАН” при ИММ УрО РАН с пиковой производительностью 216 Tflap/s и 1864 CPU.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Конфигурация системы “силицен/SiC” после интеркаляции 151 иона  $\text{Li}^+$  показана на рис. 1. Видно, что в ходе интеркаляции листы силицена значительно деформировались. На каждом из них появилась выпуклость, направленная внутрь канала, сформированного этими листами. Искривление листов затрудняет движение атомов Li по каналу. Нижний, прилегающий к подложке лист силицена деформируется в меньшей степени, чем верхний. Тепловое движение атомов Si и C привело к искривлению атомных рядов в пленке карбида кремния (подложке). Признаков разрушения системы “силицен/SiC” не наблюдалось.

Горизонтальные проекции листов силицена, построенные после интеркаляции 151 иона лития, свидетельствуют о сохранении дефектов при



**Рис. 1.** Система “силицен/SiC” после вертикального заполнения ее литием за 1.5 нс; каждый лист двухслойного силицена содержит по девять бивакансий.

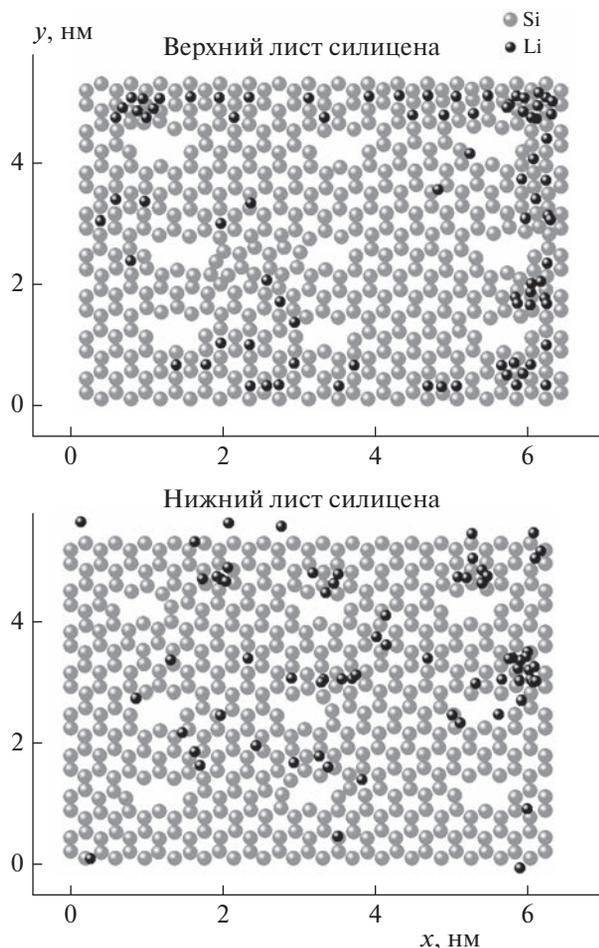
удовлетворительном сохранении их формы после проведенной интеркаляции. На рис. 2 показаны силиценовые листы с тривакансиями вместе с прикрепляемыми к ним атомами Li после завершения интеркаляции. Как видно из этого рисунка, в целом силиценовые листы сохранили свою целостность и атомную структуру. Наблюдается образование островков из атомов лития, которые в основном располагаются на периферии наружной поверхности верхнего и нижнего листов. В последнем случае — внутри силиценового канала. В средней части листов атомы Li в основном распродоточены.

Рисунок 3 показывает, что шероховатость верхнего и нижнего листов силицена неодинакова. Лист силицена, непосредственно соприкасающийся с подложкой, имеет в 2–4 раза более низкую шероховатость, чем вышележащий лист. Причем минимальное значение параметра шероховатости  $R_a$  нижнего листа достигается в случае присутствия в нем тривакансий, а максимальное — тогда, когда дефектами являются бивакансии. Для верхнего листа, напротив, наличие в нем тривакансий создает максимальную шероховатость, в то время как верхний лист с бивакансиями характеризуется минимальной шероховатостью. Такое поведение  $R_a$  вызвано стабилизирующим влиянием подложки на нижний лист силицена и ударным воздействием интеркалируемых ионов лития на верхний лист.

Парциальные функции радиального распределения  $g_{\text{Si-Li}}(r)$  усредненно отражают характер

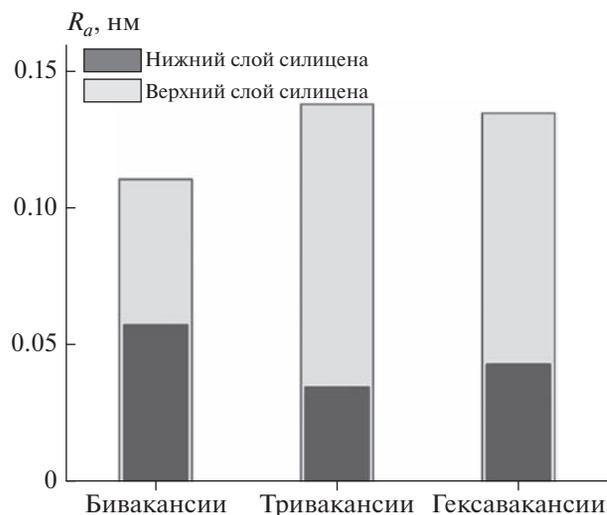
размещения атомов Li вокруг атомов Si. Чем выше первый пик этой функции при близких значениях его полуширины, тем значительно заполнена атомами Li первая координационная сфера атомов Si. Из рис. 4 видно, что интенсивность первого пика функции  $g_{\text{Si-Li}}(r)$  убывает при изменении типа дефектов в силиcene от бивакансий до гексавакансий, т.е. с увеличением их размера. Это означает, что плотность заполнения атомами Li первой координационной сферы Si уменьшается с увеличением размера дефектов в стенках силиценового канала. Высота первого пика функции  $g_{\text{Si-Li}}(r)$  не увеличилась, а полученная зависимость от типа дефектов сохранилась, когда эквивалентное заполнение идентичной “силицен/SiC”-системы литием было выполнено в горизонтальном направлении. На рис. 4 для примера показана функция  $g_{\text{Si-Li}}(r)$ , полученная при горизонтальной интеркаляции, в случае присутствия гексавакансий в силиcene. Таким образом, плотность заполнения литием первой координационной сферы для атомов Si в основном определяется типом дефектов, созданных в листах силицена.

Угловые распределения ближайших геометрических соседей в Si- и C-подсистемах SiC-подложки указывают на значительную разницу в ближнем порядке атомов этих подсистем (рис. 5). Это различие проявляется при всех типах вакансионных дефектов, присутствующих в силиcene. В случае Si-подсистемы наблюдаются четко выраженные пики  $\phi$ -распределения, приходящиеся на углы  $38^\circ$ ,  $51^\circ$ ,  $63^\circ$  и  $94^\circ$ . Здесь есть также не-



**Рис. 2.** Горизонтальные проекции верхнего и нижнего листов силицена с тривакансиями после вертикальной интеркаляции ионов  $\text{Li}^+$  за время 1.51 нс; атомы лития, не прошедшие в силициновый канал (вверху) и попавшие в него (внизу) показаны черными кружками.

сколько слабо выраженных пиков, соответствующих углам большей величины ( $111^\circ$ ,  $123^\circ$  и  $152^\circ$ ). Такой тип углового распределения говорит о присутствии определенной регулярности в упаковке атомов Si. В то же время для C-подсистемы угловые распределения вне зависимости от типа дефектов, присутствующих в силицене, имеют существенно более гладкую форму. Только два слабо выступающих пика, приходящиеся на углы  $63^\circ$  и  $94^\circ$ , присутствуют в этих  $\varphi$ -распределениях. Еще два слабо заметных выступа обнаруживаются при углах  $123^\circ$  и  $153^\circ$ . Эти распределения свидетельствуют о присутствии очень небольшой доли регулярности в упаковке атомов C-подсистемы. В основном упаковка атомов C в подложке выглядит как нерегулярная. Полученные угловые распределения являются однотипными при разных типах вакансий в силицене, поэтому  $\varphi$ -рас-

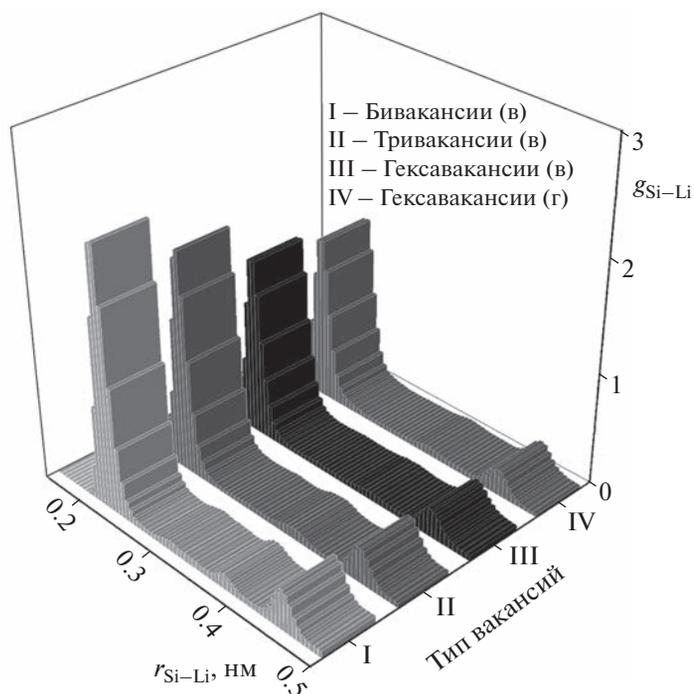


**Рис. 3.** Шероховатость листов силицена, содержащих различные вакансионные дефекты, в системе “силицен/SiC” после ее заполнения литием за 1.51 нс.

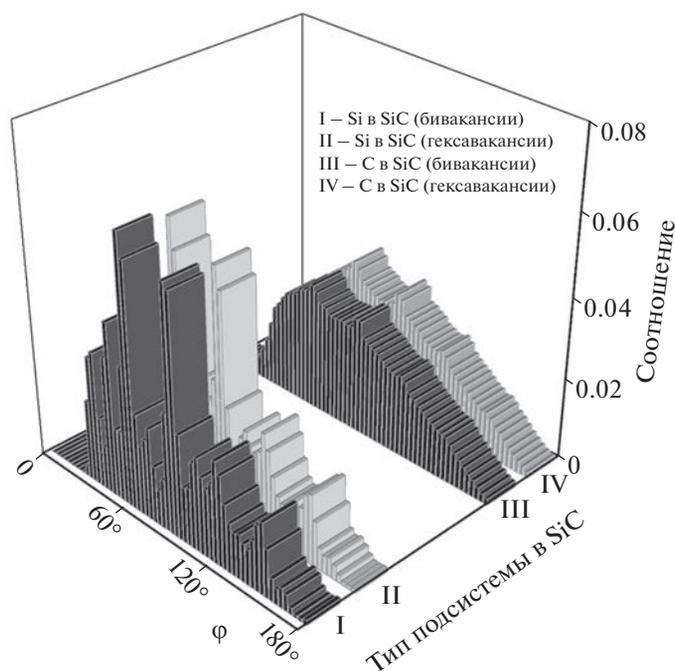
пределения, полученные в присутствии тривакансий, на рис. 5 не показаны.

Важной топологической характеристикой является распределение МВ по числу граней ( $n$ -распределение), которое показывает количественный состав геометрических соседей (рис. 6). Полученные при вертикальном заполнении системы литием  $n$ -распределения говорят о том, что в случае Si-подсистемы чаще всего атомы Si окружаются 11 однотипными соседями, а для C-подсистемы максимальное соседство между однотипными атомами C определяется числом 12. Кроме того,  $n$ -распределения для C-подсистемы простираются до  $n = 18$ , в то время как протяженность таких распределений для Si-подсистемы ограничивается числом  $n = 15$ . Другими словами,  $n$ -спектр для Si-подсистемы беднее, чем для C-подсистемы. Рассчитанные математические ожидания и асимметрии для  $n$ -спектров Si- и C-подсистем различаются значительно (табл. 1). В то же время различие стандартных отклонений  $n$ -распределений таких систем не столь существенно. Отметим, что асимметрия для  $n$ -распределений C-подсистемы имеет противоположный (отрицательный) знак по отношению к этой характеристике для соответствующих распределений Si-подсистемы.

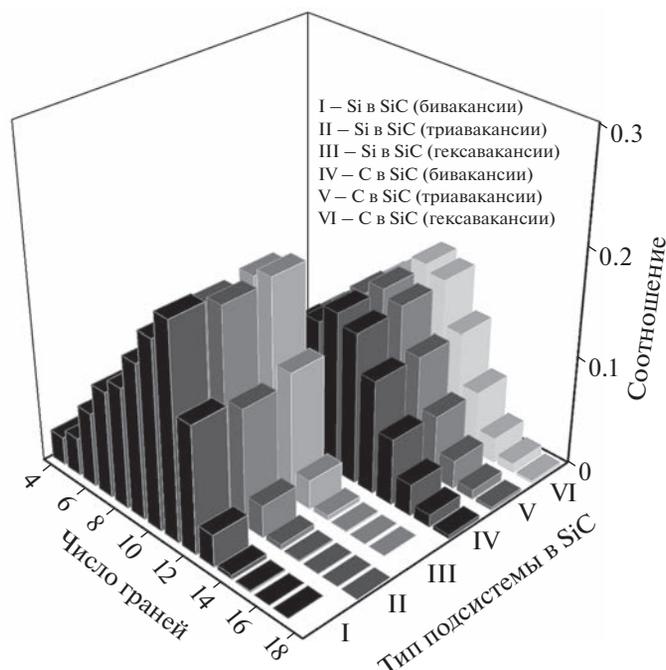
Распределения граней МВ по числу сторон ( $m$ -распределения) имеют еще более слабую зависимость от типа вакансионных дефектов, присутствующих в силицене по сравнению с  $n$ -распределениями (рис. 7). Математические ожидания, стандартные отклонения и асимметрия распределений граней МВ по числу сторон представлены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, принадлеж-



**Рис. 4.** Парциальные функции радиального распределения  $g_{\text{Si-Li}}(r)$ , полученные после вертикальной (в) и горизонтальной (г) интеркаляции лития для систем “силицен/SiC”, в стенках силициновых каналов которых присутствуют вакансионные дефекты.



**Рис. 5.** Угловое распределение ближайших геометрических соседей для Si- и C-подсистем карбида кремния, выполняющего роль подложки дефектного двухслойного силицена, вертикально интеркалированного литием в течение 1.51 нс.



**Рис. 6.** Распределение многогранников Вороного по числу граней, построенное для Si- и C-подсистем карбида кремния, после вертикального заполнения системы “силицен/SiC” литием в течение 1.51 нс; в скобках указан тип дефектов в силицене.

ность к C-подсистеме хорошо проявляется по совокупности параметров  $\mu(m)$ ,  $\sigma(m)$  и  $A(m)$ . Однако в случае Si-подсистемы, когда в силицене присутствуют гексавакансии, значения параметров  $\sigma(m)$  и  $A(m)$  отклоняются от характерных значений, присущих этой группе при наличии в силицене би- и тривакансий. Отметим, что во всех случаях максимум  $m$ -распределений приходится на значение  $m = 5$ . Доминирование вращательной симметрии 5-го порядка свойственно для нерегулярной упаковки атомов. Однако в данном случае появление максимума в  $m$ -распределениях при  $m = 5$  связано с высоким уровнем мелкомасштабных тепловых флуктуаций в рассматриваемых подсистемах.

**Таблица 1.** Математическое ожидание ( $\mu$ ), стандартное отклонение ( $\sigma$ ) и асимметрия ( $A$ ) распределений MB по числу граней и граней по числу сторон

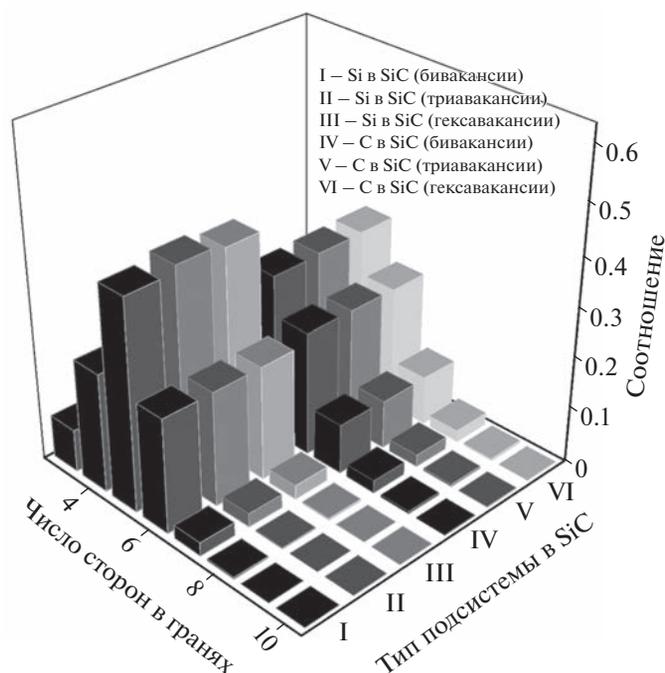
Характеристика подсистемы	$\mu(n)$	$\sigma(n)$	$A(n)$	$\mu(m)$	$\sigma(m)$	$A(m)$
Si (бивакансии)	9.28	3.966	0.490	4.88	2.474	0.976
Si (тривакансии)	9.23	4.385	0.757	4.90	2.463	0.968
Si (гексавакансии)	9.30	3.962	0.478	4.89	2.991	1.099
C (бивакансии)	11.23	4.478	-0.140	5.14	2.848	1.035
C (тривакансии)	11.18	4.476	-0.112	5.14	2.850	1.037
C (гексавакансии)	11.16	4.475	-0.098	5.14	2.850	1.037

После исключения мелких ребер в MB с длиной  $l < 0.5 \bar{l}$ , где  $\bar{l}$  – средняя длина ребра MB, распределение граней по числу сторон принимает вид, показанный на рис. 8. Как видно из этого рисунка, число четырехсторонних граней становится преобладающим в случае Si-подсистемы и по-прежнему уступает числу граней с  $m = 5$  для C-подсистемы. Таким образом, фактор разупорядочения в большей степени проявляется в C-подсистеме, чем в Si-подсистеме.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные в настоящей работе результаты показывают, что вертикальная интеркаляция лития не привела к сколько-нибудь существенному разрушению листов силицена, хотя они несколько деформировались. Направление (вертикальное или горизонтальное) проводимой интеркаляции никак не отразилось на степени заполнения анода литием, т.е. при обоих направлениях заполняемость была практически одинаковой. Однако при горизонтальном заполнении небольшая часть лития попадала внутрь SiC-подложки, а профиль силицевого канала искажался сильнее, чем при вертикальной интеркаляции.

Процесс вертикального литирования сопровождается появлением напряжений в материале, в который интеркалируются ионы лития. В ис-



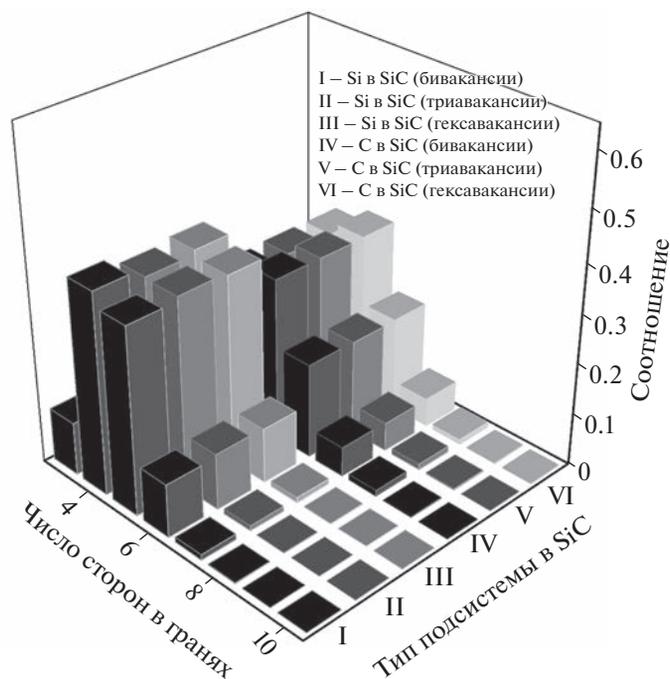
**Рис. 7.** Распределение граней многогранников Вороного по числу сторон, построенное для Si- и C-подсистем карбида кремния, после вертикального заполнения системы “силицен/SiC” литием в течение 1.51 нс; в скобках указан тип дефектов в силицине.

следуемой здесь модели наиболее сильному воздействию лития подвергается верхняя часть анода, т.е. двухслойный силицен. Напряжения в силицине в процессе внедрения лития возникают из-за неоднородности структуры, связанной с присутствием вакансионных дефектов, а также из-за неоднородного сжатия и растяжения силицина, связанного с его взаимодействием с литием, которое проявляется даже в более сильной форме при заполнении литием силицинового канала с совершенными стенками [37]. Литиирование может создавать в силицине как упругие, так и неупругие напряжения. Экспериментально было показано, что напряжение, создаваемое внутри соединения  $\text{Li}_x\text{Si}$  оказывается много ниже, чем предел текучести [38]. Аналогичный вывод был получен при молекулярно-динамическом моделировании заполнения силицинового канала литием при его нахождении на металлических [39] и графитовой [40] подложках.

**Таблица 2.** Средние значения коэффициента самодиффузии лития при вертикальной интеркаляции

Тип вакансий в силицине	$D_{\text{Li}}, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
Бивакансии	3.16
Тривакансии	2.88
Гексавакансии	3.05

Существует две точки зрения на механизм диффузии гостевых атомов в материале, находящемся в напряженном состоянии. Описать эти механизмы можно, опираясь на диаграмму свободной энергии. В первом случае диффузия вызывается напряжением, индуцированным сдвигом барьера активационной энергии [41, 42]. При этом скорость реакции зависит от разности свободных энергий основного и переходного состояний, т.е. от энергии активации. Во втором случае диффузия объясняется изменением разницы свободных энергий подложки и материала (т.е. силицином) под действием созданного напряжения [43, 44]. Другими словами, различие в свободной энергии является движущей силой реакции. При рассмотрении диффузии лития в находящемся под напряжением силицине необходимо учитывать оба эти эффекта. Коэффициент диффузии Li в силицине ( $D_{\text{Li}}$ ) является ключевым параметром, определяющим время литиирования. В свою очередь, градиент концентрации Li влияет на интеркаляционное напряжение. Коэффициент самодиффузии лития является сильно флуктуирующей функцией от числа интеркалированных атомов Li. Средние значения этой характеристики, полученные на всем временном интервале интеркаляции (1.51 нс), представлены в табл. 2. Как видно из этой таблицы, самый низкий коэф-



**Рис. 8.** Распределение граней огрубленных многогранников Вороного по числу сторон, построенное для Si- и C-подсистем карбида кремния, после вертикального заполнения системы “силицен/SiC” литием в течение 1.51 нс; в скобках указан тип дефектов в силицине.

коэффициент самодиффузии наблюдается в присутствии тривакансий в силицине.

Замедление диффузии лития в силицине обусловлено фракталообразной формой этих дефектов, что приводит к значительной локальной деформации силицина при внедрении лития. Напротив, в случае дефектов меньшего размера, т.е. бивакансий, локальная деформация силицина является минимальной, а коэффициент самодиффузии достигает наибольшего значения. Гексавакансии хоть и являются самыми крупными из рассматриваемых дефектов, их форма не такая зигзагообразная, как у тривакансий. Ионы  $\text{Li}^+$ , проходящие через гексавакансии, в меньшей степени воздействуют на силицен, чем ионы, проходящие через три- или бивакансии. Однако силицен с гексавакансиями оказывается более ослабленным, чем силицен с бивакансиями, ввиду изъятия при образовании дефектов большего числа атомов Si и сохранения меньшего числа ковалентных связей. Поэтому при интеркаляции лития силицен с бивакансиями испытывает меньшие локальные деформации, чем силицен с гексавакансиями. Отметим, что коэффициент самодиффузии атомов лития, движущихся по отдельно стоящему листу силицина, составляет  $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  [45], а выполнение горизонтальной интеркаляции при тех же условиях, что и в настоящем исследовании, приводит к увеличению величины  $D_{\text{Li}}$  в среднем на 38%.

Выполненные нами расчеты указывают на возможность прохождения структурного перехода в пленке карбида кремния, подверженной внешнему воздействию. Такой переход может инициироваться более мобильной C-подсистемой, в которой кристаллический порядок в упаковке атомов менее устойчив, чем в Si-подсистеме. Возможно, что поликристаллическая микроструктура будет отвечать более устойчивому состоянию SiC-пленки, испытывающей воздействие заполняемого литием двухслойного силицина. Экспериментальное исследование кристаллизации, наблюдаемой при отжиге тонких аморфных пленок SiC, позволило установить механизм процесса, который происходит посредством зарождения и роста кристаллических зерен с энергией активации, равной 5.1 эВ [46]. Закристаллизовавшиеся пленки имели поликристаллическое строение.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вертикальная интеркаляция лития в комбинированный “силицен/SiC”-анод исследована методом молекулярной динамики. Показано, что плотность заполнения первой координационной сферы Si тем выше, чем меньше размер пор в листах силицина. В первую очередь осаждающиеся на силицен атомы лития заполняют периферийную часть верхнего листа, располагаясь по его пери-

метру. Однако для нижнего листа сначала происходит заполнение литием его средней части. При интеркаляции верхний лист силицена испытывает значительно большие вертикальные деформации, чем нижний лист. Это проявляется в высокой шероховатости верхнего листа. После интеркаляции шероховатость нижнего листа силицена уменьшается, т.е. становится ниже его первоначальной шероховатости. Кремниевая подсистема SiC-подложки подвержена меньшему разупорядочению, чем C-подсистема. Это подтверждается формой угловых распределений, а также распределениями многогранников Вороного по числу граней и граней по числу сторон. Исключение мелких ребер в МВ приводит к ситуации, когда для Si-подсистемы преобладающей является вращательная симметрия 4-го порядка, в то время как для C-подсистемы сохраняется приоритет вращательной симметрии 5-го порядка. Диффузия атомов лития в системе проходит наиболее интенсивно, когда в листах силицена присутствуют бивакансии, а наиболее слабая диффузия наблюдается при наличии в силицене тривакансий. Вертикальное заполнение литием может быть использовано для комбинированного “силицен/SiC”-анода при зарядке литий-ионного аккумулятора.

Работа выполнена по теме госзадания № 122020100205-5 (FUME-2022-0005) и в рамках соглашения № 075-03-2022-011 от 14.01.2022 (FEUZ-2020-0037).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 23. P. 12310; <https://doi.org/10.1039/C9CP01571J>
2. Galashev A., Ivanichkina K., Katin K., Maslov M. // Computation. 2019. V. 7. P. 60; <https://doi.org/10.3390/computation7040060Y>
3. Yang Y., Ren J.G., Wang X. et al. // Nanoscale. 2013. V. 5. № 18. P. 8689; <https://doi.org/10.1039/C3NR02788K>
4. Qi C., Li S., Yang Z. et al. // Carbon. 2022. V. 186. P. 530; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.10.062>
5. Chang X.H., Li W., Yang J.F. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 7. P. 3522; <https://doi.org/10.1039/C4TA06334A>
6. Kumari T.S., Jeyakumar D., Kumar T.P. // RSC Adv. 2013. V. 3. № 35. P. 15028; <https://doi.org/10.1039/C3RA40798E>
7. Peng Q., Wen X.-D., De S. // Ibid. 2013. V. 3. P. 13772; <https://doi.org/10.1039/C3RA41347K>
8. Yoo S.H., Lee B., Kang K. // Nanotechnology. 2021. V. 32. № 29. P. 295702; <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abf26d>
9. Wortman J.J., Evans R.A. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 153; <https://doi.org/10.1063/1.1713863>
10. Galashev A.E., Rakhmanova O.R., Ivanichkina K.A., Zaikov Y.P. // Lett. Mater. 2018. V. 8. № 4. P. 463; <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2018-4-463-467>
11. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A., Rakhmanova O.R. // Comput. Mater. Sci. 2021. V. 200. P. 110771; <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110771>
12. Galashev A.Y. // Sol. St. Ionics 2020. V. 357. P. 115463; <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115463>
13. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Исаков А.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С.72; <https://doi.org/10.1134/S1990793120060044>
14. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Зайков Ю.П. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 9. С. 1786; <http://elibrary.ru/item.asp?id=27368752>
15. Галашев А.Е., Рахманова О.Р. // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54. № 1. С. 13; <https://doi.org/10.7868/S0040364415050129>
16. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A., Vorob'ev A.S. et al. // Intern. J. Hydr. Ener. 2021. V. 46. № 32. P. 17019; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.225>
17. Galashev A.Y. // Intern. J. Comp. Methods. 2021. V. 18. № 09. P. 2150032; <https://doi.org/10.1142/S0219876221500328>
18. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Катин К.П., Маслов М.М., Зайков Ю.П. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 80; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20110047>
19. Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 63; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20070067>
20. Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 67; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070025>
21. Zhang H.T., Xu H. // Sol. St. Ionics. 2014. V. 263. P. 23; <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.04.020>
22. Hu Y.W., Liu X.S., Zhang X.P. et al. // Electrochim. Acta. 2016. V. 190. P. 33; <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.211>
23. Shiratani M., Kamataki K., Uchida G. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2014. V. 1678. P. 7; <https://doi.org/10.1557/opl.2014.742>
24. Rajapakse M., Karki B., Abu U.O. et al. // Npj 2D Mater. Appl. 2021. V. 5. P. 30; <https://doi.org/10.1038/s41699-021-00211-6>
25. Nuruzzaman Md., Ariful Islam M., Ashrafal Alam M., Hadi Shah M.A., Tanveer Karim A.M.M. // Intern. J. Eng. Res. Appl. 2015 V. 5. № 5. P. 48; ISSN: 2248-9622 (electronic)
26. Kawahara K., Shirasawa T., Arafune R. et al. // Surf. Sci. 2014. V. 623. P. 25; <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.12.013>
27. Галашев А.Е., Иваничкина К.А. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 4. С. 601; <https://doi.org/10.1134/S0044453719040137>
28. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A. // ChemElectroChem. 2019. V. 6. № 5. P. 1525; <https://doi.org/10.1002/celc.201900119>
29. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A. // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. № 9. P. A1788; <https://doi.org/10.1149/2.0751809jes>

30. *Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Иваничкина К.А.* // ЖСХ. 2018. Т. 59. № 4. С. 914;  
<https://doi.org/10.1134/S0022476618040194>
31. *Galashev A.Y., Ivanichkina K.A., Katin K.P., Maslov M.M.* // ACS Omega. 2020. V. 5. № 22. P. 13207;  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01240>
32. *Tersoff J.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 14. P. 9902;  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.9902>
33. *Fang T.-E., Wu J.-H.* // Comput. Mater. Sci. 2008. V. 43. № 4. P. 785;  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.01.066>
34. *Song M.K., Hong S.D., Kyoung T.N.* // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 10. P. A1159;  
<https://doi.org/10.1149/1.1402118>
35. *Pan Y., Gover Y.A.* // J. Phys. Commun. 2018. V. 2. № 11. P. 115026;  
<https://doi.org/10.1088/2399-6528/aae2ec>
36. *Plimpton S.* // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. № 1. P. 1;  
<https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
37. *Галашев А.Е., Иваничкина К.А.* // ФТТ. 2019. Т. 61. № 2. С. 365;  
<https://doi.org/10.1134/S1063783419020136>
38. *Zhao K., Tritsarlis G.A., Pharr M. et al.* // Nano Lett. 2012. V. 12. № 8. P. 4397;  
<https://doi.org/10.1021/nl302261w>
39. *Kushima A., J. Huang Y., Li J.* // ACS Nano. 2012. V. 6. № 11. P. 9425;  
<https://doi.org/10.1021/nn3037623>
40. *Levitas V.I., Attariani H.* // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1615;  
<https://doi.org/10.1038/srep01615>
41. *Sukharev V., Zschech E., Nix W.D.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. № 5. P. 053505;  
<https://doi.org/10.1063/1.2775538>
42. *Gao Y.F., Cho M., Zhou M.* // J. Mech. Sci. Technol. 2013. V. 27. P. 1205;  
<https://doi.org/10.1007/s12206-013-0401-7>
43. *Bucci G., Nadimpalli S.P.V., Sethuraman V.A., Bower A.F., Guduru P.R.* // J. Mech. Phys. Sol. 2014. V. 62. P. 276;  
<https://doi.org/10.1016/j.jmps.2013.10.005>
44. *Chakraborty J., Please C. P., Goriely A., Chapman S.J.* // Intern. J. Sol. Struct. 2015. V. 54. P. 66;  
<https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2014.11.006>
45. *Mortazavia B., Dianath A., Cunibert G., Rabczuka T.* // Electrochim. Acta. 2016. V. 213. P. 865.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.027>
46. *Calcagno L., Musumeci P., Roccaforte F., Bongiorno C., Foti G.* // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 184. № 1–4. P. 123;  
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00487-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00487-1)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ МЕТОДАМИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

© 2023 г. А. С. Арзуманян<sup>1</sup>, Н. Г. Амирханян<sup>1</sup>, Е. Г. Григорян<sup>1\*</sup>, С. Л. Харатян<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной Академии наук Республики Армения, Ереван, Армения

\*E-mail: yeva.grig@gmail.com

Поступила в редакцию 22.02.2022;

после доработки 17.05.2022;

принята в печать 20.05.2022

В работе представлены результаты исследований одной из распространенных систем в синтезе при горении растворов:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (гексагидрат нитрата никеля) –  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  (гексаметилентетрамин) с применением методов ДТА/ТГ, РФА и сканирующей электронной микроскопии. Указанная система изучена в виде порошковой смеси, геля, полученного путем растворения исходных реагентов в дистиллированной воде, и того же геля, прошедшего термическую обработку при 100°C. Установлено, что образование металлического никеля возможно лишь в том случае, если смесь реагентов предварительно переводится в состояние геля. Проведен расчет значений эффективных энергий активации процессов образования NiO и металлического никеля и представлены особенности протекания взаимодействий в зависимости от метода приготовления исследуемых образцов.

*Ключевые слова:* синтез при горении растворов, методы ДТА, ТГ, ДТГ, РФА, гексагидрат нитрата никеля, гексаметилентетрамин.

DOI: 10.31857/S0207401X23020036, EDN: IWNHEM

### ВВЕДЕНИЕ

В течение последних лет метод синтеза при горении растворов (СГР, solution combustion synthesis) приобретает все более широкое применение как новый метод получения наноразмерных материалов, применяемых в сфере катализа, разработки топливных элементов, биотехнологии и т.д. [1–6]. Метод СГР основан на экзотермической самораспространяющейся реакции, которая протекает в насыщенном растворе металлсодержащего окислителя (как правило, нитрата металла) и горючего, какими являются водорастворимые органические соединения: амины, кислоты, аминокислоты и т.д. [7, 8]. При нагреве подобного раствора до определенной температуры, которая в зависимости от системы в среднем не превышает 400–450°C, происходит разложение компонентов системы (нитрата и органического горючего) и инициируется самораспространяющаяся экзотермическая реакция, сопровождающаяся выделением большого количества газообразных продуктов. Главные особенности данного метода, заключающиеся в следующем: исходные вещества перемешиваются в растворе на молекулярном уровне, а также выделяется большое количество газообразных продуктов, позволяют в

качестве твердых продуктов реакции получать наноразмерные материалы [3–6]. Как правило, это оксиды металлов [9, 10], однако при достаточном количестве горючего возможно и восстановление соответствующего металла [11–13].

Несмотря на распространенность и потенциал метода СГР для современного материаловедения, изучению кинетики и механизма процессов синтеза в литературе посвящено немного исследований. Это обычно объясняется протеканием этих процессов при высоких скоростях нагрева вещества в реакционной зоне, что создает определенные трудности для их исследования. С целью преодоления возникших затруднений исследования процессов СГР можно проводить в более мягких, управляемых условиях с применением методов термического анализа [14–17] в сочетании с рентгенофазовым анализом и сканирующей электронной микроскопией.

В данной работе представлены результаты исследований системы гексагидрат нитрата никеля  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (далее – ГГНН) – гексаметилентетрамин  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  (далее – ГМТА) методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ). Исследованы фазовый состав и микроструктура продуктов превращения.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованы три различных типа образцов вышеуказанной системы: I – механическая смесь порошков исходных реагентов, II – гель, III – гель II после термической обработки при  $100^\circ\text{C}$  в течение 24 ч (далее – “просушенный гель”). Такое изучение позволило сформировать представление об особенностях протекания процесса в зависимости от метода подготовки образцов.

Исследования проводили на дериватографе Q-1500D фирмы “МОМ” (Венгрия), подключенной к персональному компьютеру через DTA/DTG-контроллер, позволяющий проводить оцифровку сигналов посредством десятиразрядного АЦП и управление температурными режимами дериватографа. Полученные данные обрабатывались программой DTA-DTG.exe. (DTA/DTG-контроллер и программа DTA-DTG.exe разработаны в лаборатории Макрокинеки твердофазных реакций ИХФ НАН Армении).

С целью изучения влияния неизотермичности на поведение исследуемых образцов в относительно широком диапазоне скоростей нагрева проведено расширение возможностей вышеупомянутого дериватографа по скорости нагрева исследуемых образцов с помощью увеличения электрической мощности нагревателя. Таким образом обеспечивается нагрев исследуемых образцов с постоянной скоростью нарастания температуры, достигающей  $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ , по сравнению с имеющимся ранее максимальным значением, равным  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Следует отметить, что, несмотря на увеличение скорости нарастания температуры, нагрев исследуемых образцов происходит в условиях отсутствия температурного градиента в образце. Таким образом, сохраняется одно из основных требований в термическом анализе. Безградиентный нагрев исследуемых образцов в новом расширенном диапазоне скоростей нагрева был подтвержден путем нагрева термографического стандартного вещества ( $\text{CaCO}_3$ ) и сопоставления DTA/ТГ-кривых с полученными в стандартном диапазоне скоростей нагрева: были зарегистрированы близость температурных интервалов и совпадение формы отклонения термических эффектов на кривых DTA/ТГ/ДТГ.

Эксперименты проводили в условиях линейного нагрева исследуемых образцов с различными скоростями нагрева (5, 10, 20, 30,  $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) в потоке азота (скорость потока – 2 мл/с) с использованием стандартных корундовых тиглей цилиндрической формы. При подготовке исследуемых образцов использовали следующие реагенты: ГГН производства компании Alfa Aesar (Germany) с чистотой 98% и ГМТА производства компании Sigma-Aldrich (USA) с чистотой 99%. Чистота азота – 99.97%.

Состав исследуемых образцов был подобран исходя из результатов предварительных исследований, проведенных для реализации синтеза при горении раствора ГГН и ГМТА, где оптимальное мольное соотношение между реагентами, приводящее к образованию металла, составляло 1 : 0.1.

Исследуемые образцы были приготовлены тремя различными способами:

I. Механическую смесь готовили путем перемешивания исходных порошкообразных реагентов ГГН и ГМТА в мольном соотношении 1 : 0.1 в агатовой ступке в течение 15 мин.

II. Гель ГГН/ГМТА был получен путем перемешивания исходных реагентов с небольшим количеством воды.

III. “Просушенный гель” ГГН/ГМТА, полученный путем подсушивания полученного геля II при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.

Заранее взвешенные образцы (~50 и 100 мг) помещали в тигель и нагревали с постоянной скоростью. Предварительно изучали поведение как ГГН, так и ГМТА в аналогичных условиях нагрева.

По завершению превращений проводили рентгенофазные (дифрактометр ДРОН-3.0 с  $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучением, работающий при 25 кВ и 10 мА; Буревестник, Россия) и микроскопические (сканирующий электронный микроскоп Prisma E с энергодисперсионным анализатором, EDS производства компании Thermo Fisher Scientific (USA)) исследования продуктов. С этой целью охлаждение образцов до комнатной температуры осуществляли в потоке азота.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *DTA/ТГ-исследование ГГН и ГМТА*

На рис. 1 приведены результаты DTA/ТГ-исследования процессов разложения ГГН и ГМТА. Нагрев ГМТА со скоростью  $20^\circ/\text{мин}$  сопровождается его эндотермическим превращением в температурном интервале от  $190$  до  $320^\circ\text{C}$ , в результате чего ГМТА полностью разлагается на газообразные продукты (кривые DTA-1 и ТГ-1, рис. 1), как это описано в работе [18].

Согласно форме кривых DTA-2 и ТГ-2, приведенных на рис. 1, при нагреве ГГН, начиная с  $130^\circ\text{C}$ , наблюдается ряд последовательных эндотермических стадий, сопровождающихся потерей массы образца. Согласно литературным данным [19], этим превращениям сопутствуют стадийная дегидратация ГГН до образования  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и затем процесс превращения последнего с образованием NiO в температурном интервале  $310-380^\circ\text{C}$ . Образование NiO в качестве конечного продукта процесса разложения ГГН в указанных условиях подтверждается методом ТГ (рис. 1, кривая ТГ-2), так как количество продукта реакции (~25% от

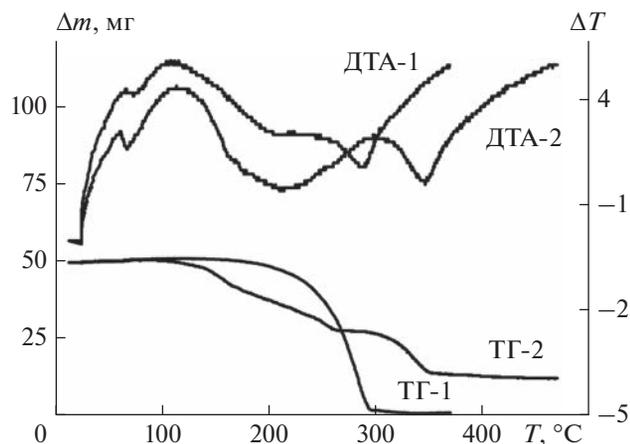


Рис. 1. ДТА/ТГ-кривые разложения ГМТА (1) и ГНН (2);  $V = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $m = 50$  мг.

исходного ГНН) примерно соответствует содержанию NiO в исходном ГНН (25.7%).

#### Дериватографическое исследование механической смеси порошков ГНН/ГМТА

На рис. 2 приведены результаты дериватографического исследования механической смеси  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.1$  ГМТА, где на ТГ- и ДТГ-кривых наблюдаются три последовательные стадии, сопровождающиеся убылью массы. На кривой ДТА регистрируются две эндотермические стадии превращения в температурных интервалах 110–270°C и 310–380°C соответственно. Сравнивая приведенные данные с результатами, полученными при нагреве ГНН в аналогичных условиях (рис. 1, кривые ДТА-2, ТГ-2), можно заключить, что в данной смеси реагентов протекает процесс разложения компонента смеси ГНН, так как совпадают температурные интервалы превращений. С другой стороны, по окончании превращения регистрируемое на кривой ТГ количество вещества (28 мг или 28% от исходной массы) примерно соответствует количеству NiO в исходной смеси (~25%). Следует отметить также, что стадия разложения ГМТА, протекающая в температурном интервале от 190 до 320 °C (рис. 1, кривая ДТА-1), предположительно проявляется на кривой ДТГ (рис. 2) в температурном интервале 255–270°C в виде небольшого отклонения, так как ГМТА присутствует в смеси в достаточно малом количестве (4.6%).

#### Дериватографическое исследование геля ГНН/ГМТА

Согласно результатам дериватографического исследования геля ГНН + 0.1 ГМТА в данной системе имеет место двухстадийное превращение

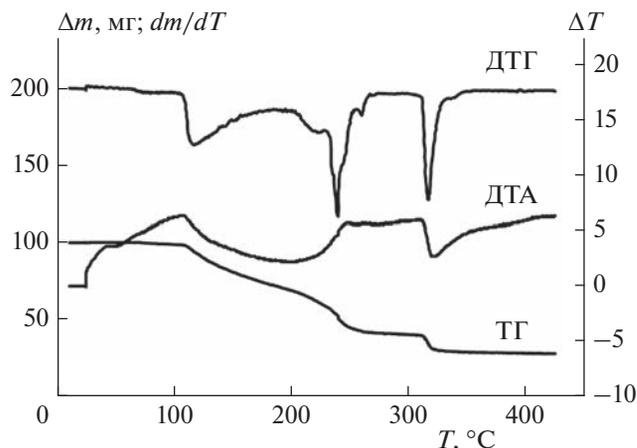


Рис. 2. Дериватограмма порошковой смеси ГНН + 0.1 ГМТА в потоке азота;  $m = 100$  мг,  $V = 20^\circ/\text{мин}$ .

(рис. 3, кривая ДТА). Наличие воды-растворителя в исследуемом образце, использованной для получения геля ГНН/ГМТА, обуславливает начало первой стадии превращения еще при температуре 60°C. До температуры 200°C из исследуемого образца удаляется как вода-растворитель, так и частично кристаллическая вода, входящая в состав ГНН (рис. 3, кривые ТГ, ДТГ). За этой стадией, в отличие от случая с порошковой смесью реагентов ГНН/ГМТА, непременно следует экзотермическое превращение в температурном интервале 200–250°C. Оно сопровождается убылью массы и согласно термогравиметрическому анализу по завершении стадии количество вещества составляет 23.7% от исходной массы смеси. Учитывая, что содержание элементарного никеля в исходном веществе составляет 19.3%, на этой стадии имеет место экзотермический процесс, предположительно приводящий к восстановлению никеля на 94.5%. Зарегистрированное количество вещества, составляющее 23.7% от массы исходной смеси, указывает на ~80%-ное содержание металлического никеля в продукте.

#### Дериватографическое исследование “просушенного геля” ГНН/ГМТА

В отличие от предыдущих двух систем при нагреве “просушенного геля” ГНН + 0.1 ГМТА наблюдается всего одна экзотермическая стадия превращения, сопровождающаяся убылью массы в температурном интервале 180–240°C (рис. 4). По завершении превращения количество продукта составляет 21% от массы исходного вещества (рис. 4, кривая ТГ), тогда как содержание элементарного никеля в исходном веществе составляет 19.3%. Это предполагает восстановление никеля на 98%, т.е. продукт превращения на 92% состоит из металлического никеля.

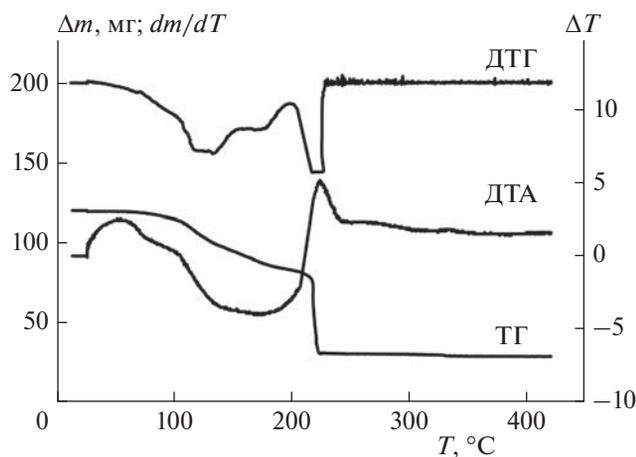


Рис. 3. Дериватограмма геля ГГНН + 0.1 ГМТА в потоке азота;  $m = 100$  мг,  $V = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

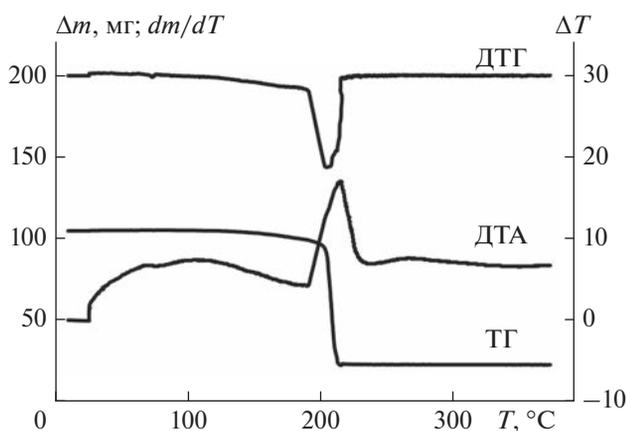


Рис. 4. Дериватограмма “просушенного геля” ГГНН + 0.1 ГМТА в потоке азота;  $m = 100$  мг,  $V = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

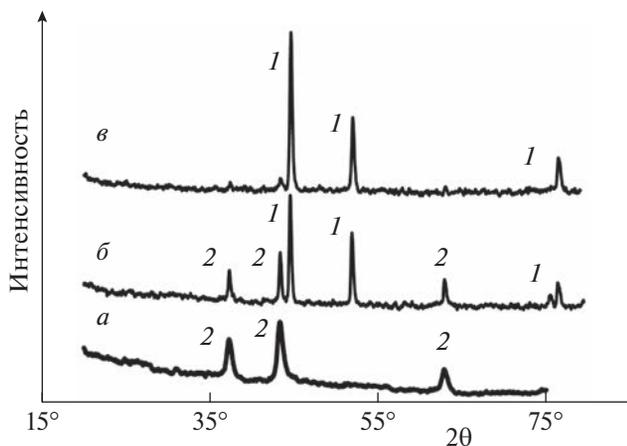


Рис. 5. Рентгенограммы продуктов превращений в системах механическая смесь ГГНН/ГМТА (а), гель ГГНН/ГМТА (б) и “просушенный гель” ГГНН/ГМТА: 1 – Ni, 2 – NiO.

Температура начала превращения, как и в случае с гелем ГГНН/ГМТА, близка к температуре разложения ГМТА (рис. 1, кривая 1). Следовательно, можно предположить, что в реакцию восстановления вступают продукты разложения ГМТА.

### Рентгенофазовый и микроструктурный анализ продуктов превращения

Результаты рентгенофазового анализа (РФА), которые были получены для продуктов превращений в системах механическая смесь ГГНН/ГМТА, гель ГГНН/ГМТА и “просушенный гель” ГГНН/ГМТА приведены на рис. 5. Согласно исследованиям в продукте превращения механической смеси ГГНН/ГМТА обнаруживается лишь оксид никеля NiO (рис. 5, кривая а), что подтверждает отсутствие процесса восстановления Ni в изученной системе. Между тем продукт превращения геля ГГНН/ГМТА состоит в основном из металлического никеля с определенным количеством оксида никеля NiO (рис. 5, кривая б), тогда как продукт превращения “просушенного геля” ГГНН/ГМТА представляет собой преимущественно металлический никель (рис. 5, кривая в). Данные локального рентгенспектрального анализа (EDS) приведены в табл. 1.

### Расчет эффективной энергии активации

Исследования вышеуказанных образцов проводились также при различных скоростях нагрева (5, 10, 20, 25, 50°C/мин). Известно, что скорость нагрева влияет на температурный интервал протекания взаимодействия, сдвигая его в сторону более высоких значений температур при увеличении скорости нагрева [20]. Соответственно, с увеличением скорости нагрева в сторону более высоких значений смещается и значение температуры, соответствующее максимальному отклонению на кривой ДТА ( $T_{max}^{DTA}$ ), характеризующему тепловой эффект. Описанное явление лежит в основе метода Киссинджера [21], используемого для расчета кинетических параметров в неизотермическом анализе.

По методу Киссинджера значение эффективной энергии активации рассчитывается на основе результатов экспериментов, проведенных при различных скоростях нагрева  $V$  (°C/мин), исходя из пря-

молинейной зависимости  $\ln\left(\frac{V}{(T_{max}^{DTA})^2}\right)$  от  $\left(\frac{1}{T_{max}^{DTA}}\right)$ :

$$\ln\left\{\frac{V}{(T_{max}^{DTA})^2}\right\} = \ln A - \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{max}^{DTA}}\right),$$

где  $T_{max}^{DTA}$  — температура, соответствующая максимальному отклонению на кривой ДТА. С помощью приведенного уравнения рассчитаны значения эффективной энергии активации изученных в данной работе процессов, в том числе процесса разложения  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

На рис. 6 на примере двух систем: геля ГГНН/ГМТА и “просушенного геля” ГГНН/ГМТА, продемонстрирован расчет эффективных значений энергий активации процессов восстановления никеля гексаметилентетраминном в исследуемых образцах. Рассчитанные значения энергий активации исследованных процессов приведены в табл. 2 (расчетные данные приводятся с точностью  $\pm 1$  ккал/моль). Согласно приведенным данным процесс превращения отдельного ГГНН и процесс превращения, протекающий в порошковой смеси ГГНН + ГМТА, характеризуются достаточно близкими значениями энергии активации: 23.9 и 22.6 ккал/моль соответственно. Как уже было отмечено, эти превращения происходят в одном и том же температурном интервале и соответствуют образованию NiO согласно данным гравиметрического, рентгенофазового анализов и микроскопии. Близкие значения энергии активации были получены и авторами работ [22, 23], в которых изучен процесс разложения ГГНН в неизотермических условиях.

С другой стороны, близкими значениями энергии активации описываются и превращения в системах гель ГГНН/ГМТА и “просушенный гель” ГГНН/ГМТА (19.7 и 19.3 ккал/моль соответственно), приводящие к образованию металлического никеля, обнаруженного в продуктах реакции в результате сопоставления результатов термогравиметрического и рентгенофазового анализов, а также зафиксированного с помощью анализа элементного состава образца.

Анализ и сопоставление полученных выше результатов позволяет предположить, что восстановление никеля из ГГНН в описанных выше условиях происходит в том случае, когда смесь реагентов предварительно переводится в состояние геля. Это обусловлено тем, что в подобных системах металлсодержащий окислитель (в данном случае — нитрат металла) и горючее, каковым в изученной системе является ГМТА, при переходе в состояние геля, согласно работам [24–28], образуют координационные комплексные соединения, высвобождающие металл в процессе экзотермического разложения. В частности, в работе [25] выделено и изучено комплексное соединение нитрата никеля с ГМТА и установлен механизм экзотермического разложения последнего.

Близость полученных значений эффективной энергии активации, рассчитанных по методу Киссинджера для образцов гель ГГНН/ГМТА и “просушенный гель” ГГНН/ГМТА, подтвержда-

Таблица 1. Результаты анализа элементного состава продуктов превращения порошковой смеси ГГНН/ГМТА и “просушенного геля” ГГНН/ГМТА

Продукты превращения системы ГГНН/ГМТА	Элементный состав, мас. %	
	Ni	O
Порошковая смесь	80.7	19.3
Просушенный гель	97.75	2.25

Таблица 2. Рассчитанные значения энергий активации исследованных процессов

Исследованный образец	$E_a$ , ккал/моль
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	23.9
Механическая смесь ГГНН/ГМТА	22.6
Гель ГГНН/ГМТА	19.7
“Просушенный гель” ГГНН/ГМТА	19.3

ет, что в обоих случаях речь идет об одном и том же процессе, т.е. об образовании никеля в результате экзотермического превращения, что подтверждается также фазовым составом продуктов взаимодействия (рис. 5).

Немаловажен и тот факт, что температура разложения комплексного соединения, образующегося в системе ГГНН/ГМТА при переходе в состояние геля, близка по значению к температуре разложения ГМТА — горючего-восстановителя. Таким образом, температура разложения образованного комплекса, а следовательно, и температурный интервал образования металла обуслов-

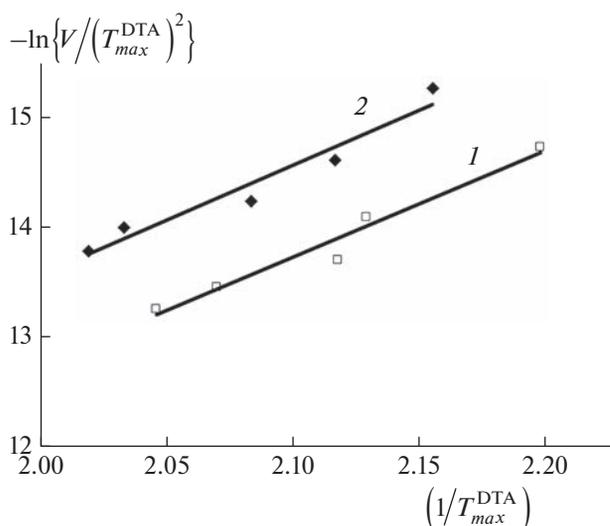


Рис. 6. Расчет эффективных значений энергий активации процессов восстановления никеля гексаметилентетраминном в исследуемых образцах геля (кривая 1) и “просушенного геля” (кривая 2).

лены температурой разложения входящего в состав комплекса ГМТА.

### ВЫВОДЫ

1. Методом дифференциально-термического анализа изучены особенности протекания термических превращений в системе  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  в зависимости от метода подготовки исследуемых образцов: порошковой смеси компонентов системы, геля ГГНН/ГМТА и “просушенного геля” ГГНН/ГМТА.

2. Установлено, что образование металлического никеля возможно лишь в том случае, если смесь реагентов предварительно переводится в состояние геля через стадию образования комплексного соединения ГГНН + ГМТА.

3. Рассчитаны эффективные значения энергий активации образования никеля и NiO в системе ГГНН/ГМТА.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wena Wei, Wu Jin-Ming* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 58090; <https://doi.org/10.1039/C4RA10145F>
2. *Mukasyan A.S., Dinka P.* // Intern. J. SHS. 2007. V. 16. P. 23; <https://doi.org/10.3103/S1061386207010049>
3. *Manukyan Kh.V., Cross A., Roslyakov S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 24417; <https://doi.org/10.1021/jp408260m>
4. *Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V.* // Chem. Rev. 2016. V. 23. P. 14493; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
5. *González-Cortés S.L., Imbert F.E.* // Appl. Catal. A: 2013. V. 452. P. 117; <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.024>
6. *Khort A., Roslyakov S., Loginov P.* // Nano-Struct. Nano-Objects. 2021. V. 26. 10072; <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100727>
7. *Aruna S.T., Mukasyan A.S.* // Combust. Synth. Nanomater. Curr. Opin. Sol. St. Mater. Sci. 2008. V. 12. P. 44; <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2008.12.002>
8. *Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T.* // Combust. Synthesis: An Update. Curr. Opin. Sol. St. Mater. Sci. 2002. V. 6. P. 507; [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00123-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00123-7)
9. *Deshpande K., Mukasyan A.S., Varma A.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 4896; <https://doi.org/10.1021/cm040061m>
10. *Carlos E., Martins R., Fortunato E., Branquinho R.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 9099; <https://doi.org/10.1002/chem.202000678>
11. *Erri P., Nader J., Varma A.* // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 1243; <https://doi.org/10.1002/adma.200701365>
12. *Kumar A., Wolf E.E., Mukasyan A.S.* // AIChE J. 2011. V. 57. P. 3473; <https://doi.org/10.1002/aic.12537>
13. *Yermekova Z., Roslyakov S.I., Kovalev D.Y. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. V. 94. P. 310; <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05252-9>
14. *Тертышная Ю.В., Подзорова М.В., Монахова Т.В., Попов А.А.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 80; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19030105>
15. *Ушакова Т.М., Старчак Е.Е., Гостев С.С. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 66; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2005012X>
16. *Захаров В.В., Чуканов Н.В., Шилов Г.В. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 35; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070128>
17. *Перова А.Н., Бревнов П.Н., Усачёв С.В. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 49; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070074>
18. *Gusev E.A., Dalidovich S.V., Krasovskaya L.I.* // Thermochim. Acta. 1985. V. 93. P. 21; [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85006-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85006-1)
19. *Brockner W., Ehrhardt C., Gjika M.* // Ibid. 2007. V. 456. P. 64; <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.01.031>
20. *Григорьян Е.Г., Ниазян О.М., Харатян С.Л.* // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 9. С. 54.
21. *Kissinger H.E.* // Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 1702; <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
22. *Mansour S.* // Thermochim. Acta. 1993. V. 228. P. 173; [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80287-K](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80287-K)
23. *Dollimore D., Gamlen G.A., Taylor T.J.* // Ibid. 1981. V. 51. P. 269; [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(81\)85164-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(81)85164-7)
24. *Amirkhanyan N., Kharatyan S., Manukyan Kh., Aprahamian A.* // Combust. and Flame. 2020. V. 211. P. 119; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.07.038>
25. *Afanasiev P., Chouzier S., Czeri T. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 2303; <https://doi.org/10.1021/ic7013013>
26. *Prakash A.S., Khadar A.M.A., Patil K.C. et al.* // J. Mater. Synth. Process. 2002. V. 10. P. 135; <https://doi.org/10.1023/A:1021986613158>
27. *Afanasiev P.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 5317; <https://doi.org/10.1021/ic025564d>
28. *Singh G., Baranwal B.P., Kapoor I.P.S. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 91. P. 971; <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8615-5>

УДК 535.21

## ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ МИКРОХИРУРГИЯ ООЦИТОВ МЫШИ: ОБРАЗОВАНИЕ И ДИНАМИКА КАВИТАЦИОННЫХ ПУЗЫРЕЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ОСТРО СФОКУСИРОВАННОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА РАЗЛИЧНЫЕ ЗОНЫ ООЦИТА

© 2023 г. А. А. Астафьев<sup>1</sup>, А. М. Шахов<sup>1</sup>, А. А. Осыченко<sup>1</sup>, Д. Ю. Мартirosян<sup>1\*</sup>, У. А. Точило<sup>1</sup>,  
А. Д. Залесский<sup>1</sup>, М. С. Сырчина<sup>1</sup>, А. В. Карменян<sup>2</sup>, Chia-Liang Cheng<sup>2</sup>, В. А. Надточенко<sup>1,3</sup>

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

<sup>2</sup>Department of Physics, National Dong Hwa University, Hualien, Taiwan

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: petrosyan359@gmail.com

Поступила в редакцию 18.02.2022;

после доработки 17.05.2022;

принята в печать 20.05.2022

В настоящей работе изучены образование и динамика кавитационных пузырей, возникающих в различных зонах предовуляторных ооцитов мыши в результате оптического пробоя под действием фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 790 нм. Динамика роста и схлопывания кавитационного пузыря определена по временной зависимости интенсивности рассеянного света на пузыре. Было численно охарактеризовано различие в порогах оптического пробоя и динамике кавитационного пузыря между различными регионами ооцита и водного буферного раствора.

**Ключевые слова:** лазерная микрохирургия, фемтосекундные лазерные импульсы, нелинейное поглощение света, оптический пробой, оптическая кавитация, действие лазерного излучения на живые системы.

DOI: 10.31857/S0207401X23020048, EDN: IWNUPS

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Остро сфокусированное излучение фемтосекундного лазера позволяет проводить малоинвазивные хирургические операции биологических клеток или тканей. Взаимодействие сфокусированного объективом микроскопа излучения лазера с биологическим материалом происходит в предельно малом вокселе в окрестности фокального пятна. Высокая плотность энергии, достижимая при низкой энергии фемтосекундного импульса, обеспечивает минимальный нагрев и пренебрежимо малое разрушение биологического материала за пределами зоны воздействия, что определяет малоинвазивность хирургического вмешательства, например возможность проводить операции с внутренними органеллами клетки без разрушения внешней мембраны.

Со времени первой демонстрации Кенигом [1] фемтосекундная клеточная хирургия показала себя отличным инструментом для минимально инвазивной и чрезвычайно точной манипуляции отдельными клетками как *in vitro* [2–5] так и *in vivo* [6–8]. При фокусировке фемтосекундных ла-

зерных импульсов объективом с большой числовой апертурой ( $NA > 0.8$ ) в биологическом материале создаются интенсивности излучения, достаточные для индуцирования многофотонной ионизации в субфемтолитровом объеме. Комбинированный эффект многофотонной и ударной ионизации создает очень большие плотности свободных электронов, что приводит к абляции биологических тканей с размерами надрезов менее 100 нм [2, 9].

Существует два режима фемтосекундной лазерной хирургии, различающихся параметрами лазерного излучения. В одном подходе используется небольшое число усиленных импульсов (от одного до сотен) с частотой повторения около 1 кГц и энергией импульса от  $\sim 10^0$ – $10^1$  нДж [4, 10, 11]. Плотности свободных электронов, генерирующиеся в этом режиме, способны вызывать кавитационные пузыри и ударные волны в жидкости. Быстрое расширение кавитационного пузыря вызывает разрывы в биологическом материале [12, 13]. Второй подход основан на использовании длинных цугов импульсов (от тысяч до миллио-

нов импульсов) лазерного осциллятора с частотой повторения около 80 МГц и энергиями импульсов, меньшими порога оптического пробоя [2, 14, 15]. В этом режиме создается так называемая плазма низкой плотности, которая через свободные электроны вызывает химическую декомпозицию (разрыв связей) биомолекул [9, 16, 17]. Помимо этого, лазерная ионизация и диссоциация молекул воды ведут к генерации активных форм кислорода (АФК), таких как гидроксил радикал ( $\text{OH}^\bullet$ ) и супероксид ( $\text{O}_2^-$ ) [18]. Известно, что АФК эффективно реагируют с биомолекулами, такими как азотистые основания нуклеиновых кислот, и таким образом могут вызывать гибель клеток в высокой концентрации [19–21]. Аккумуляция описанных выше химических эффектов при поглощении многих импульсов приводит к абляции биологического материала.

В ряде работ были теоретически рассмотрены фундаментальные механизмы оптического пробоя и кавитации в водной среде и исследован вопрос о пороге пробоя [9, 12, 22]. Однако хорошо проработанная теория оптического пробоя была создана только для модельной среды – чистой воды. Реальный биологический материал содержит органические молекулы, обладающие меньшим, чем вода, потенциалом ионизации, и поэтому может более эффективно генерировать электронную плазму при нелинейном поглощении излучения. В экспериментальных работах показано влияние загрязнений и растворенных веществ на пороги кавитации в водной среде [12]. Помимо этого, биологический материал отличается от воды по своим гидродинамическим свойствам, дополнительные вязкие и упругие силы могут влиять на динамику развития кавитационного пузыря. Известны работы по изучению кавитации под действием наносекундных лазерных импульсов в ооцитах мыши [23, 24], в которых было показано, что пороги кавитации в материале ооцита значительно меньше, чем в воде, в силу наличия эндогенных хромофоров, поглощающих лазерное излучение. Кроме того, рост кавитационных пузырей в ооцитах был ограничен упругими силами, возникающими при деформации биологического материала. Однако эти результаты не являются в полной мере применимыми для описания кавитации под действием фемтосекундных лазерных импульсов ввиду различия режимов взаимодействия излучения с веществом.

В настоящей работе, мы исследовали процесс кавитации, вызванной влиянием фемтосекундных лазерных импульсов в различных зонах преволюторных (GV) ооцитов мыши при регистрации динамики роста и схлопывания отдельного кавитационного пузыря по интенсивности рассеянного света. Были численно охарактеризованы различия в порогах оптического пробоя и ди-

намике кавитационного пузыря между различными зонами ооцита и дистиллированной водой.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения ооцитов использовали самок мышей гибридной линии F1 (CBA/C57Bl) в возрасте от 1.5 до 2.5 месяцев. Протокол выделения ооцитов описан в работе [8]. При лазерном воздействии ооциты находились на покровном стекле микроскопа в капле фосфатного буферного раствора PBS (Sigma-Aldrich (USA)) объемом 50 мкл [9].

*Схема установки.* Фемтосекундные лазерные импульсы на длине волны 790 нм с частотой повторения 80 МГц и энергией до 30 нДж генерировались титан-сапфировым осциллятором “Tsunami” компании Spectra-Physics (USA)). Импульсы проходили через ячейку Поккельса производства компании Avesta Project Ltd. (Россия), которая использовалась для выделения одиночных импульсов. Одиночные импульсы усиливались в самодельном четырехпроходном усилителе на базе титан-сапфирового осциллятора модели TiF-20 (Avesta Project Ltd., Россия), характерная энергия составляла 100–200 нДж. Энергия лазерного импульса варьировалась с помощью лазерного аттенюатора, состоящего из полуволновой пластины и поляризационного куба. Лазерные импульсы заводились в инвертированный оптический микроскоп Olympus IX71 с помощью коротковолнового фильтра FESH0750 производства компании Thorlabs (USA), установленного под углом 45°, на предметном столике которого помещался образец – капля раствора с ооцитами на покровном стекле. Импульсы фокусировались на образце объективом UPlanFLN 40×/0.75NA (Olympus). Размеры фокального пятна имели следующие параметры: радиус перетяжки лазерного пучка  $w_0 = 0.64$  мкм и длина перетяжки (параметр Релея)  $Z_0 = 1.63$  мкм ( $k$  – волновое число). Длительность импульса в фокальной плоскости измерялась автокоррелятором модели AA-M (Avesta Project Ltd., Россия). Призмный компрессор использовался для компенсации дисперсии групповых скоростей в объективе и прочих оптических элементах.

Для регистрации кавитации использовалось непрерывное излучение синего лазерного диода на длине волны 445 нм с мощностью 80 мВт, которое заводилось в объектив микроскопа соосно с фемтосекундными лазерными импульсами. Рассеянное на пузыре в обратном направлении синее излучение собиралось тем же объективом и направлялось через боковой выход микроскопа на систему регистрации, состоящую из фотоэлектрического умножителя, электрический сигнал с которого выводился на цифровой осциллограф

модели WaveSurfer 62Xs производства компании LeCroy (USA). Запись сигнала осциллографом была синхронизована с приходом фемтосекундного импульса через электрический сигнал с электронного блока ячейки Поккельса. Временное разрешение составляло около 5 нс. Для того чтобы исключить постоянную засветку ооцитов синим излучением, луч диода перекрывался электро-механическим затвором (Sh05 компании Thorlabs (USA)), который открывался по электрическому сигналу, синхронизованному с работой ячейки Поккельса, на время 40 мс. Для компенсации инерционности затвора его открывание начиналось за 10 мс до срабатывания ячейки Поккельса и прихода лазерного импульса.

На предметном столике микроскопа была установлена двухкоординатная сканирующая пьезоплатформа модели NT-MDT (Россия), которая позволяла перемещать образец относительно фокуса объектива в поле  $120 \times 120$  мкм с шагом до нескольких нанометров. Перемещение платформы осуществлялось через персональный компьютер с помощью джойстика. Открывание затвора и срабатывание ячейки Поккельса происходило по электрическому сигналу, генерированному при нажатии гашетки джойстика. Наблюдение за образцом в реальном времени проводилось с помощью установленной на микроскопе CMOS-камеры DCC1545M компании Thorlabs (USA). Видео эксперимента записывалось в виде файла на компьютере.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показана кинетическая кривая рассеяния излучения при кавитации, вызванной поглощением излучения одиночного фемтосекундного импульса в растворе PBS. Данная кинетическая зависимость позволяет проследить процесс образования, расширения и схлопывания кавитационного пузыря. При нелинейном поглощении излучения импульса происходит формирование электронной плазмы большой плотности в области фокуса объектива. При термализации и рекомбинации электронов плазмы в фокальной области образуется перегретая жидкость. Существенным является то, что нагрев происходит за время, существенно меньшее времен тепловых и акустической релаксации, что приводит к появлению значительных локальных напряжений в жидкости. Акустическая релаксация напряжения приводит к появлению волны разгрузки (отрицательному давлению) в жидкости. При соответствующей температуре и отрицательном давлении может быть перейдена граница метастабильного состояния и в этом случае образуется пузырь, заполненный водяным паром. Давление пара вызывает расширение пузыря, которое проявляется как рост сигнала рассеяния. По мере

расширения давление пара в пузыре падает и становится меньше давления окружающей жидкости. Под действием внешнего давления пузырь схлопывается (падение сигнала рассеяния на рис. 1). Для долгоживущих пузырей могло наблюдаться несколько циклов расширения—схлопывания с затухающей амплитудой. Высокочастотные осцилляции сигнала рассеяния вблизи вершины пика, по-видимому, связаны с зависимостью интенсивности рассеяния в обратном направлении от радиуса пузыря в соответствии с теорией Ми [25].

В однородной жидкости максимальный радиус пузыря связан с длительностью цикла расширения—схлопывания пузыря (временем осцилляции  $T_{osc}$ ) и может быть в предположении вязкой несжимаемой жидкости оценен из теории Релея:

$$R_{max} = 0.546 \left( \frac{p_{\infty} - p_v}{\rho} \right)^{1/2} T_{osc}, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность жидкости,  $p_{\infty}$  — давление в жидкости вдали от пузыря,  $p_v$  — давление газа внутри пузыря.

Для воды, считая давление в жидкости атмосферным и пренебрегая давлением газа внутри пузыря, получаем

$$R_{max} = 5.46 T_{osc}. \quad (2)$$

Для относительно небольших пузырей необходимо также учитывать влияние поверхностного натяжения. Используя теорию Гилмора [26], можно получить следующие приближительные формулы для максимального размера пузыря [27]:

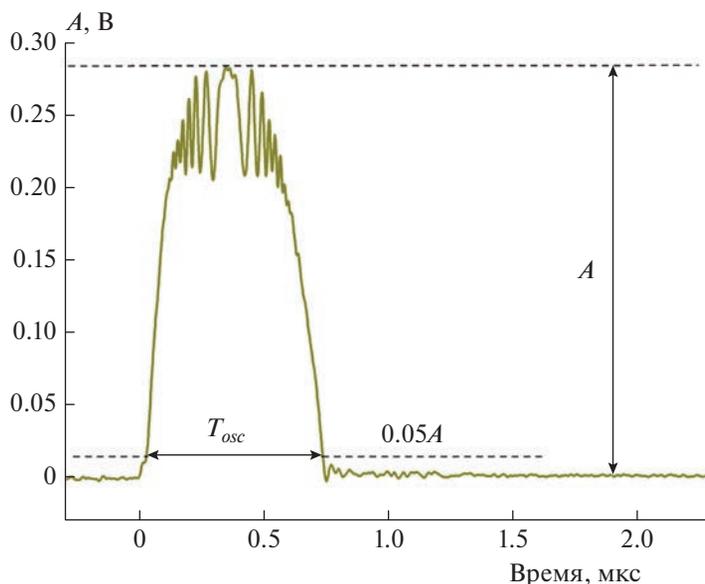
$$R_{max} = 5.46 f(T_{osc}) T_{osc}, \quad (3)$$

где

$$f(T_{osc}) = 0.43238 \exp\left(\frac{-T_{osc}}{248.2074}\right) + 0.47292 \times \exp\left(\frac{-T_{osc}}{49.01347}\right) + 0.15773 \exp\left(\frac{-T_{osc}}{1589.40295}\right) + 1. \quad (4)$$

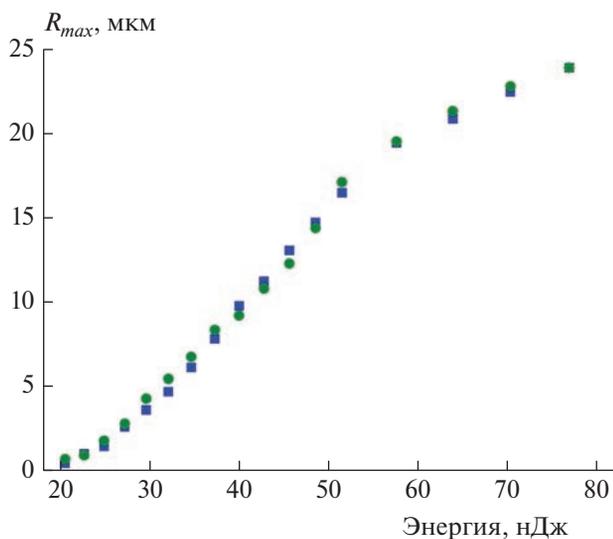
Практически мы измеряли время жизни пузыря как ширину пика рассеяния на уровне 5% от максимальной амплитуды; наряду с этим при каждом измерении записывалась также величина амплитуды.

Хотя формулы (3), (4) и можно использовать для оценки размера кавитационного пузыря в воде или водном растворе, их применимость при кавитации в среде с вязкоэластичными свойствами, такой как материал клетки, не является очевидной. Поэтому  $R_{max}$  внутри ооцита оценивалась по величине амплитуды  $A$  сигнала рассеяния. Измеренная в ходе эксперимента величина интенсивности рассеяния пробного излучения являлась монотонно возрастающей функцией  $T_{osc}$ . В водном растворе мы могли рассчитать  $R_{max}$  по формулам (3), (4) и таким образом получить калибро-



**Рис. 1.** Осциллограмма рассеяния при кавитации под действием одиночного лазерного импульса в буферном растворе PBS. Нулевое время соответствует приходу лазерного импульса. Энергия импульса составляла 28 нДж. Показаны амплитуда пика рассеяния и время осцилляции пузыря.

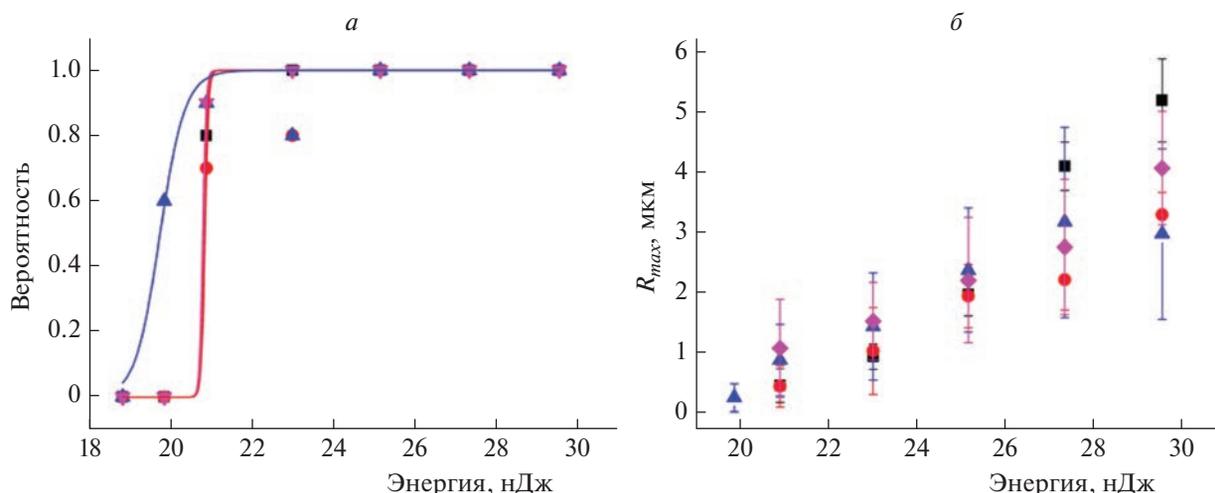
вочную зависимость  $A(R_{max})$ . Мы предположили, что эта калибровочная зависимость может быть использована для оценки размера пузыря внутри клетки. Это предположение в дальнейшем было подтверждено оценками  $R_{max}$  по модели Релея–Гилмора.



**Рис. 2.** Зависимость максимального размера кавитационного пузыря от энергии импульса в дистиллированной воде (■) и растворе PBS (●). В каждой точке значение скорости рассеяния усреднялось осциллографом по 50 измерениям. Значение  $R_{max}$  пузыря вычислялось из усредненного времени осцилляции по формуле (2).

Период осцилляций, а следовательно, и размер кавитационного пузыря зависели от энергии импульса. На рис. 2 показана зависимость  $R_{max}$  от энергии, измеренная для дистиллированной воды и раствора PBS при прочих равных условиях. Обращает на себя внимание практически совпадающий ход обеих зависимостей. Кроме того, мы могли найти величину порога кавитации, определяемую как наименьшее значение энергии, при котором на осциллограмме рассеяния наблюдался различимый сигнал рассеяния. Эта величина была одинаковой для воды и PBS и составляла примерно 20.6 нДж. Отсюда можно сделать вывод, что нелинейное поглощение фемтосекундного излучения и плотность образующейся при нелинейном поглощении излучения электронной плазмы для этих двух сред практически не различались. Это является достаточно нетривиальным результатом, поскольку фосфатный буферный раствор в отличие от воды имеет заметное линейное поглощение в спектральной области 190–250 нм. Таким образом, в этом растворе возможно возбуждение при четырехфотонном поглощении, которому соответствует длина волны  $790/4 = 198$  нм.

Далее мы провели измерения кавитации внутри GV-ооцита. Результаты опыта показали существенно различные реакции на фемтосекундные импульсы различных областей клетки. Чтобы показать это наглядно, в ходе эксперимента и при обработке результатов ооцит был разделен на три области, хорошо различаемые на оптическом изображении: цитоплазму, ядро и ядрышко. Для



**Рис. 3.** Зависимость вероятности образования (а) и максимального радиуса (б) кавитационного пузыря от энергии импульса для раствора PBS (■), ядра (●), ядрышка (▲) и цитоплазмы (▼ на рис. 3а и ◆ на рис. 3б) ооцита. Вероятность образования приближалась логистической кривой.

каждого значения энергии проводилось 10 измерений в произвольной точке в каждой из областей. Одновременно проводилось 10 измерений в буферном растворе возле ооцита. Положение фокуса объектива оставалось неизменным в течение всей серии. Для каждого из 10 измерений находились значения периода осцилляций  $T_{osc}$ , амплитуды сигнала рассеяния  $A$  и с помощью описанной выше процедуры калибровки находился средний радиус пузыря. В то же время мы могли рассчитать вероятность кавитации, которая определялась как отношение числа зарегистрированных актов рождения пузыря к числу испытаний. На рис. 3 показаны измеренные зависимости размера кавитационного пузыря и вероятности кавитации от энергии импульса при кавитации в буферном растворе, ядрышке, ядре и цитоплазме ооцита.

Вероятность образований пузыря могла быть приближена логистической функцией, как показано на рис. 3. Из этого приближения находился порог кавитации, который определялся как значение энергии, при котором вероятность была равна 0.5. Обращают на себя внимание близкие значения порогов кавитации для всех четырех сред. Для буферного раствора, цитоплазмы и ядра пороги практически совпадали и составляли 20.8–20.9 нДж, в ядрышке порог был несколько ниже – 19.8 нДж. Как было показано выше, эти пороги практически совпадают с порогом пробоя дистиллированной воды. Нами были проведены аналогичные измерения в нескольких ооцитах, и во всех случаях порог пробоя внутри клетки оказывался примерно совпадающим с порогом пробоя водного раствора.

Как и в водном растворе, внутри клетки увеличение энергии импульса сопровождалось ростом

размера пузыря. Важно отметить, что при относительно небольших энергиях и радиусе пузырей менее 2–3 мкм различия в значениях радиуса пузырей находились в пределах ошибки измерений. Однако при увеличении энергии пузыри внутри ооцита были уже заметно меньше, чем в водном растворе. Этот эффект, по всей видимости, вызван влиянием эластичных сил внутри материала клетки, которые препятствуют расширению пузыря.

Помимо среднего значения важной характеристикой был также разброс между значениями периода осцилляций и размерами пузыря для разных измерений. Эксперименты вывели следующую качественную картину: в среде измеренные значения  $T_{osc}$  и  $R_{max}$  были ближе к среднему значению, чем внутри ооцита, где встречались точки с очень большим отклонением от среднего. Для более строгой формализации этого наблюдения нами были проведены по 20 измерений в растворе PBS, цитоплазме, ядре и ядрышке ооцита при одинаковых экспериментальных условиях. Кроме того, с помощью процедуры калибровки, описанной выше, оценивался максимальный размер пузыря. Результаты измерений средних значений  $R_{max}$  и среднеквадратичного отклонения ( $\sigma$ ) от среднего для этих четырех сред представлены в табл. 1.

Как можно видеть, для буферного раствора все измеренные значения лежали вблизи среднего значения, в то время как внутри ооцита разброс значений был гораздо выше, а в цитоплазме он был даже сравним с самим средним значением. Как уже говорилось выше, соотношение между средним периодом осцилляции в различных областях ооцита и в среде не было постоянным и из-

**Таблица 1. Сравнение значений максимального радиуса и времени жизни ( $\tau$ ) пузыря в среде и различных частях ооцита (энергия импульса – 23.9 нДж)**

Среда и части ооцита	$\tau$ , мкс	$\sigma$ , мкс	$R_{max}$ , мкм	$\Delta R_{max}$ , мкм
PBS	0.261	0.029	1.650	0.107
Цитоплазма	0.305	0.288	1.273	0.551
Ядро	0.234	0.112	1.167	0.517
Ядрышко	0.429	0.108	1.504	0.356

менялось от опыта к опыту. Тем не менее общей была качественная картина: наименьший разброс по времени жизни был в буферном растворе, наибольший – в цитоплазме. Аналогичная картина наблюдалась и для максимальных значений радиуса пузыря. Средние значения радиуса пузырей для буферного раствора и ядрышка PBS были довольно близки, а в ядре и цитоплазме они были меньше на 20–25%. Необходимо отметить, что различия средних значений радиуса пузырей находились в пределах ошибки измерений; таким образом, деформации материала клетки не оказывали критического влияния на расширение пузырей относительно небольшого размера.

Различия во времени осцилляции могли возникнуть по двум причинам. Во-первых, в основе их могло лежать различие в динамике процессов роста и схлопывания кавитационного пузыря в клетке из-за наличия дополнительных вязкоупругих сил в среде (раствор PBS). В этом случае модель Релея–Гилмора уже не в полной мере описывала бы динамику пузыря, что привело бы к другому соотношению между  $T_{osc}$  и  $R_{max}$ . Во-вторых, различия значений  $T_{osc}$  могут указывать на различия в максимальном размере пузыря в соответствии с формулами (2)–(4). Описать эту проблему можно с помощью диаграммы, на которой представлены результаты измерений параметров кавитационного пузыря в координатах радиус – период осцилляции. На рис. 4 приведен пример таких диаграмм для четырех сред; для сравнения также приведена кривая, соответствующая формулам (3), (4). Энергия импульса составляла 23.9 нДж.

Анализ диаграмм позволяет сделать следующие выводы. Для раствора PBS, как и следовало ожидать, положение экспериментальных точек хорошо описывалось теоретической моделью Релея–Гилмора. В цитоплазме, несмотря на больший разброс результатов, большинство точек лежало вблизи кривой, соответствующей той же модели, хотя имела и их разброс. Для ядра результаты измерений приближались к теоретической кривой, однако наблюдалось некоторое затягивание периода осцилляций. В среднем  $T_{osc}$  было на 9% выше значений, предсказываемых

теоретической моделью. Наиболее интересными были результаты, полученные для ядрышка ооцита. Здесь все экспериментальные точки лежали значительно выше “теоретической” кривой. Продолжительность цикла расширения–схлопывания пузыря была в среднем на 60% дольше, чем следовало из модели Релея–Гилмора. Следует также отметить, что динамика и роста, и схлопывания пузыря в ядрышке существенно отличалась от динамики в случае водного раствора (рис. 5).

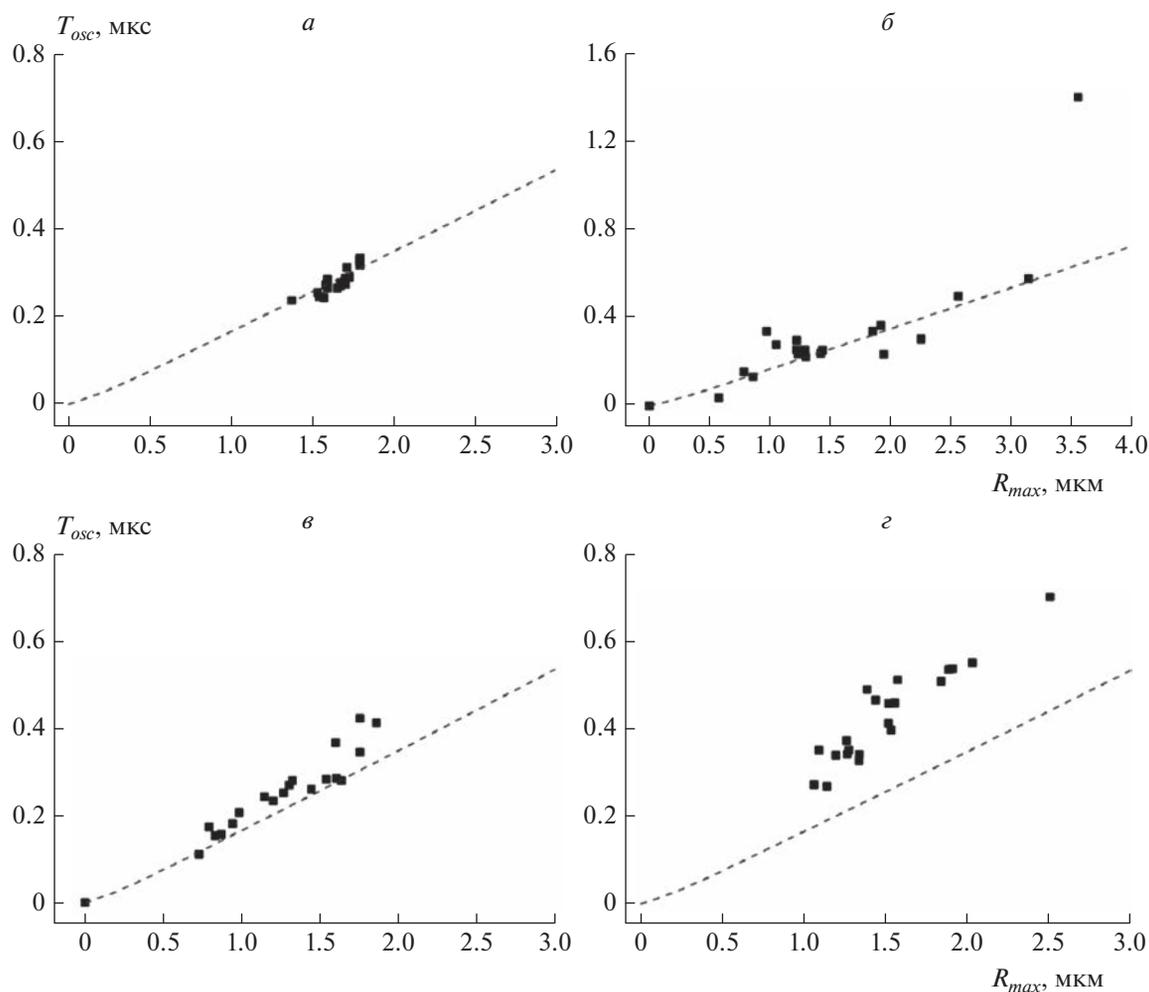
Форма пика светорассеяния на кавитационном пузыре в ядрышке была несимметричной – задний фронт был существенно длиннее переднего. Это указывает на то, что схлопывание пузыря по времени продолжалось дольше, чем расширение. Оценка времени жизни пузыря по формулам (2)–(4) предполагает, что длительность роста пузыря (время от рождения до достижения максимального размера) равна длительности схлопывания. Измерения светорассеяния в водном растворе указывают на качественную правильность этого предположения – длительности переднего и заднего фронта пика рассеяния примерно равны (рис. 5).

Таким образом, можно сделать вывод, что материал ядрышка ооцита обладает особенностями, связанными с его механическими свойствами, которые влияют на динамику образования кавитационных пузырей. В материале ооцита вне ядрышка динамика образования пузырей хорошо согласуется с моделью Релея–Гилмора.

Возвращаясь к диаграммам, приведенным на рис. 4, следует также отметить различия в распределении пузырей по размеру в различных областях ооцита. В цитоплазме и ядре было зарегистрировано значительное число небольших пузырей радиусом 1 мкм и меньше, в то время как в ядрышке, несмотря на значительную ширину распределения пузырей по размерам, все они были больше 1 мкм.

Получить дополнительную информацию о неоднородности цитоплазмы ооцита можно, сопоставляя размер и время жизни кавитационного пузыря с положением точки прицеливания. Для этого нами проводилась серия измерений из 20–40 выстрелов по произвольно выбранным точкам в цитоплазме ооцитам. Параллельно велась видеосъемка. Наблюдалось соответствие между положением точки в цитоплазме клетки и величиной и временем жизни пузыря. На рис. 6 представлены точки, в которых проводилась серия измерения из 32 выстрелов на одном из ооцитов.

Для удобства представлений результатов все измерения были поделены на две группы – с периодом осцилляции пузыря, большим и меньшим 0.9 мкс, которые помечены на рис. 6 красными (крупные) и синими (мелкие) кружками соответственно. Как можно видеть, все измерения

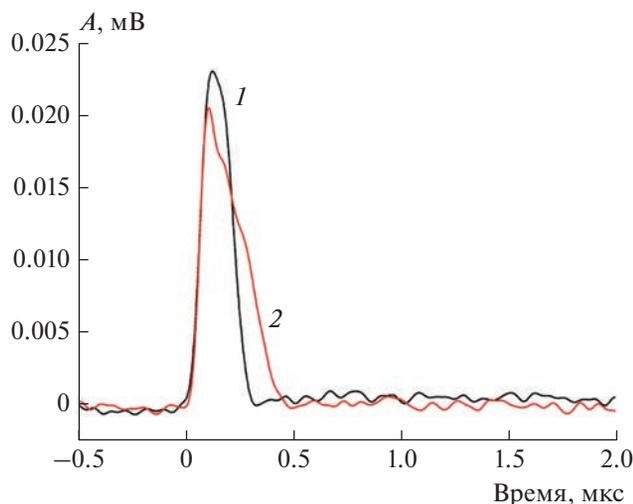


**Рис. 4.** Диаграммы, построенные в координатах максимальный радиус пузыря – время осцилляции, при кавитации в растворе PBS (а), цитоплазме (б), ядре (в) и ядрышке (г) ооцита. Энергия импульса – 23.9 нДж. Каждая точка соответствует одному акту кавитации, в каждой из сред сделано 20 измерений. Штриховая линия соответствует зависимости  $R_{max}(T_{osc})$ , согласно модели Релея–Гилмора (формулы (3), (4)).

при больших значениях  $T_{osc}$  оказались локализованными в одном и том же секторе цитоплазмы. Усредненные значения  $T_{osc}$  в этих двух группах измерений оказались равными 1.32 и 0.47 мкс, т.е. различались примерно в три раза. Можно сделать вывод, что существовала область в цитоплазме с более сильным откликом на лазерные импульсы. Следует отметить, что для серий измерений с разной энергией импульса на одном и том же ооците области с “сильным” и “слабым” откликом примерно совпадали. Нами было обследовано два ооцита. В обоих ядро располагалось не в центре, а было сдвинуто к краю клетки. Для обоих ооцитов и во всех измерениях область “сильного” сигнала кавитации располагалась между ядром и ближайшим к ядру краем ооцита (см. рис. 5).

Еще одним интересным явлением было образование долгоживущих возмущений в материале ооцита при лазерном пробое. В то время как вре-

мя жизни кавитационного пузыря не превышало единиц микросекунд, длительность возмущений составляла доли секунд и более, так что их можно было зарегистрировать на видеоизображении. Согласно данным светорассеяния существует заметная корреляция между периодом осцилляции кавитационного пузыря  $T_{osc}$  и величиной и длительностью возмущений. Небольшие возмущения на видеоизображении, проявлявшиеся как локальные движения в цитоплазме, начинали наблюдаться при  $T_{osc} > 0.4$  мкс. При длительности периода осцилляции  $\geq 0.8$  мкс в материале ооцита образовывались хорошо заметные на изображении долгоживущие пузыри. В цитоплазме они схлопывались за времена порядка долей секунд. В ядрышке могло оставаться остаточное повреждение, которое не исчезало за времена вплоть до десятков минут. Пример долгоживущего пузыря в цитоплазме ооцита, зарегистрированного на ви-



**Рис. 5.** Сравнение кинетических кривых светорассеяния на кавитационных пузырьках с близкими амплитудами в растворе PBS (1) и ядрышке ооцита (2). Энергия импульса – 23.9 нДж.

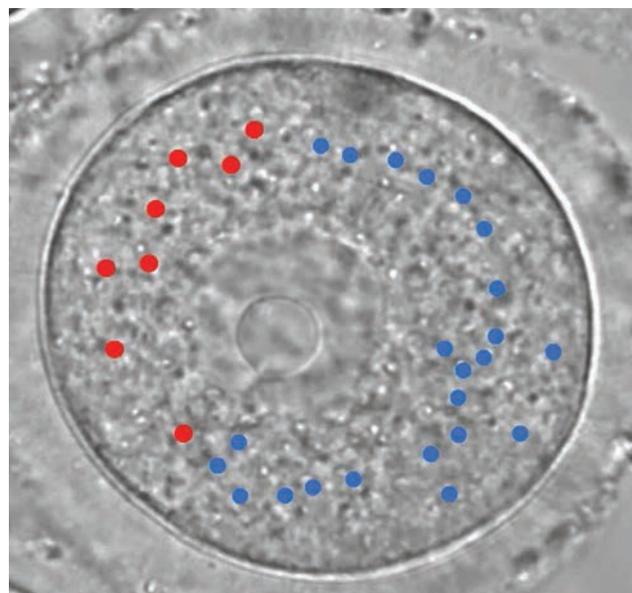
деоизображении, показан на рис. 6. Характерный размер остаточных пузырей составлял микрометры (например, около 4 мкм на рис. 7). При этом максимальный диаметр соответствующего кавитационного пузыря, оцененный по амплитуде сигнала светорассеяния, составлял  $\approx 16$  мкм, т.е. был в разы большим.

Образование пузыря происходило за время, меньшее периода следования кадров; в результате на видеоизображении оно выглядело “мгновенным”. Получить информацию о динамике формирования пузыря можно по данным светорассеяния (пример приведен на рис. 8).

Как в среде, так и в цитоплазме при пробое наблюдался короткий (до нескольких мкс) пик, связанный с образованием кавитационного пузыря. При этом было заметно несколько циклов расширения и схлопывания (в среде – два, в цитоплазме – четыре). После этого в буферном растворе сигнал рассеяния выходил на нуль. В цитоплазме вместо этого происходил рост сигнала рассеяния, который выходил на максимум за время около 20–25 мкс после выстрела. Этот рост мы связываем с образованием долгоживущего остаточного пузыря. Сигнал рассеяния оставался на ненулевом уровне в течение всего временного диапазона (4 мс) измерения скорости рассеяния.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

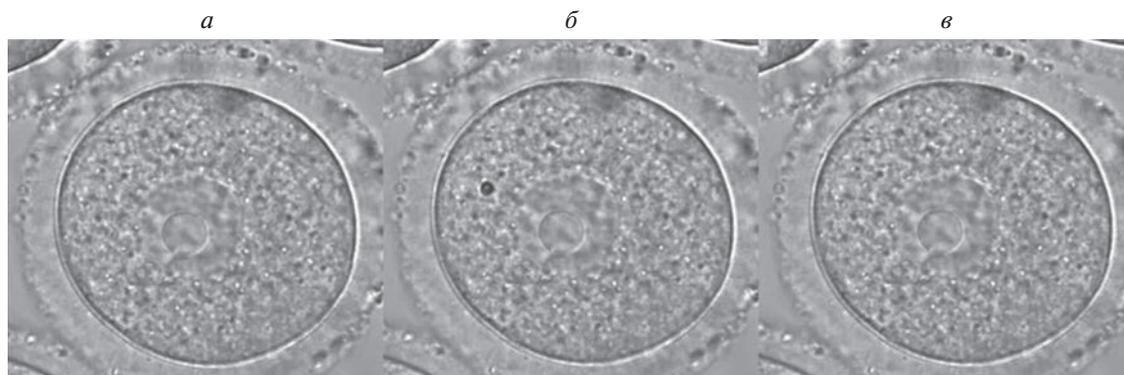
Одним из основных результатов этой работы является близкое совпадение порогов пробоя биологического материала и чистой воды фемтосекундными лазерными импульсами. Таким образом, содержащиеся в биоматериале органиче-



**Рис. 6.** Серия из 32 измерений периода осцилляции кавитационного пузыря в цитоплазме ооцита. Синие (более мелкие) кружки –  $T_{osc} < 0.9$  мкс, красные (более крупные) –  $T_{osc} > 0.9$  мкс. Энергия импульса была постоянной и составляла 28.2 нДж.

ские вещества и эндогенные хромофоры оказывают малое влияние на пробой, несмотря на то, что они имеют поглощение в более длинноволновой области и, следовательно, меньший порядок многофотонного поглощения в сравнении с водой. В этом отношении фемтосекундные лазерные импульсы радикально отличаются от более длинных наносекундных. Как было показано в работах [23, 24], для наносекундных импульсов порог пробоя материала клетки был в несколько раз меньше порога пробоя воды. Добавление в воду содержащихся в клетке хромофоров, таких как NADH оказывало схожее действие на величину порога. Таким образом, уменьшение длительности импульса изменяет характер поглощения в биоматериале.

Схожие явления наблюдались и при исследовании лазерного пробоя в водных растворах: для наносекундных импульсов порог пробоя сильно зависел от содержащихся в воде загрязнений и растворенных веществ, в то время как для субнаносекундных импульсов он практически не зависел от степени очистки воды. Значения порога пробоя для физиологического раствора и дистиллированной воды также практически совпадали [12]. К подобному же выводу приводит модельный расчет порога лазерного пробоя на основе кинетических уравнений электронной плотности в воде при нелинейном поглощении лазерных импульсов [28].



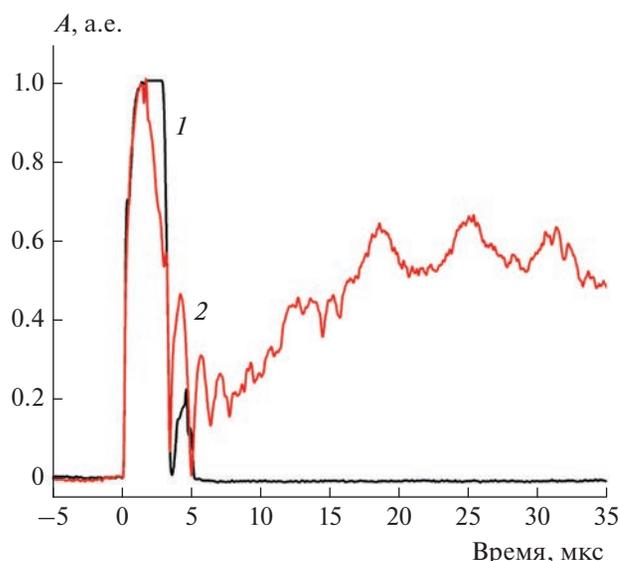
**Рис. 7.** Серия кадров из видеоизображения ооцита при пробое. Энергия импульса – 28.2 нДж; *а* – до выстрела, *б* – спустя 50 мс после выстрела, *в* – спустя 500 мс после выстрела. Время жизни пузыря согласно видеоизображению составляло 200–250 мс. Максимальный диаметр –  $\approx 3.9$  мкм. Время жизни соответствующего кавитационного пузыря, измеренное по сигналу светорассеяния, составляло 1.47 мкс.

Для наносекундных импульсов ИК-диапазона наличие загрязнений, которое учитывалось как фоновая плотность свободных электронов в жидкости, на порядок снижало порог пробоя, в то время как для импульсов длительностью от  $\leq 10$  пс загрязнения практически не влияли на порог пробоя.

На качественном уровне подобные явления можно объяснить более эффективным возбуждением многофотонного поглощения сверхкороткими лазерными импульсами. Для наносекундных импульсов генерация электронной плазмы происходит по механизму лавинной ионизации, при этом содержащиеся в водной среде загрязнения и добавки “поставляют” начальную электронную плотность для развития лавины. Развитие лавины и достигнутая к концу импульса электронная плотность сильным образом зависят от степени чистоты воды. Ультракороткие импульсы за счет больших пиковых интенсивностей позволяют проводить эффективную многофотонную ионизацию молекул воды, создавая плотность электронов, достаточную для дальнейшей ударной ионизации даже в чистой воде [12, 28]. Таким образом, при фемтосекундном пробое загрязнения и растворенные в воде вещества больше не являются лимитирующим фактором при генерации плазмы.

Еще одной особенностью фемтосекундных импульсов является способность производить пробой в ограниченной области и создавать кавитационные пузыри размером в микрометры и доли микрометров, добиваясь тем самым практически “точечного воздействия” на биоматериал. Нами было показано, что внутри материала клетки вблизи порога пробоя кавитационные пузыри могут иметь радиус до сотен нанометров (рис. 3). Динамика подобных пузырей внутри клетки имеет свои особенности с сравнением с большими по

размеру кавитационными пузырями, создаваемыми при лазерном пробое наносекундными лазерными импульсами. Для последних наблюдался эффект ограничения роста пузыря силами, возникающими при деформации биоматериала. В результате при прочих равных условиях пузыри внутри клеток имели существенно меньший радиус, чем в воде [23]. В нашем случае размеры пузырей в воде и ооците были близкими в пределах экспериментальной погрешности (рис. 3) Только при увеличении радиуса пузыря свыше  $\approx 2$  мкм наблюдался ограничивающий эффект биологической матрицы. Таким образом, мы можем сделать вывод, что для динамики кавитационных пузырей в клетке характерны два режима. Для не-



**Рис. 8.** Сравнение сигналов светорассеяния при оптическом пробое в буферном растворе (1) и в цитоплазме ооцита (2). Энергия импульса – 68 нДж.

больших размеров пузырей можно пренебрегать деформациями биоматериала и силами, возникающими при деформации. В этом случае расширение пузыря происходит примерно так же, как и в воде. При радиусе больше нескольких микрометров силы деформации начинают играть существенную роль и ограничивают рост пузыря.

Наконец, еще одна величина, с помощью которой можно характеризовать кавитацию в материале клетки, — это однородность характеристик кавитационного пузыря (максимальный радиус и период осцилляций). Как было показано выше, в материале ооцита эта однородность существенно ниже, чем в водном растворе. Большая величина разброса размеров кавитационного пузыря должна быть связана с оптической неоднородностью ооцита. Можно предположить, что в биоматериале присутствовали небольшие, сильно поглощающие частицы. Когда эти частицы оказываются вблизи фокуса объектива, мы наблюдаем сильный кавитационный отклик за счет повышенного поглощения. В то же время потери на поглощение и рассеяние, а также искажения, вызванные абберациями лазерного пучка, способны уменьшить эффективную интенсивность излучения в области фокуса. В этом случае поглощенная в фокальной области энергия, а следовательно, и размер пузыря будут существенно меньше средних значений. Данные рассуждения позволяют объяснить причины разброса в значениях характеристик пузыря в цитоплазме и ядре ооцита. Ядрышко отличается гораздо большей оптической однородностью: на изображении в оптическом микроскопе у него отсутствует сколько-нибудь заметная структура. Следовательно, для ядрышка явления, связанные с потерями излучения и абберациями на оптическом пути через материал ооцита, должны быть менее выраженными, чем для цитоплазмы или ядра.

Действительно, на диаграмме, представленной на рис. 4г, в ядрышке не было зарегистрировано кавитационных пузырей размером  $< 1$  мкм. Тем не менее существуют механизмы, приводящие к уширению распределения кавитационных пузырей в ядрышке по размеру. В частности имеются заметные выбросы в область радиуса около 2 мкм и выше. По современным представлениям ядрышко GV-ооцитов животных имеет неоднородное строение, и представляет собой губчатую структуру со сгущениями материала (так называемыми фибриллярными центрами), имеющими характерный размер  $\approx 1$  мкм [29, 30]. Можно предположить, что при попадании сфокусированного фемтосекундного импульса в более плотные области фибриллярных центров поглощается большая доля энергии импульса, что и приводит к появлению пузырей большего размера. В этом случае неоднородность поглощения является основным механизмом, приводящим к разбросу раз-

меров кавитационных пузырей. Дополнительным механизмом могут быть искажения, вносимые преломлением лазерного пучка на границе раздела ядро—ядрышко. Простые оценки, основанные на численных расчетах согласно обобщенной теории Лоренца—Ми для известных показателей преломления нуклеоплазмы и материала ядрышка (1.3544 и 1.3744 соответственно [29]) показывают, что в зависимости от положения фокуса пучка внутри ядрышка интенсивность излучения в фокальном пятне может варьироваться вплоть до 6–7% как в сторону уменьшения, так и увеличения в сравнении со случаем фокусировки в однородной среде.

Еще один вопрос, который был исследован нами, — это соответствие динамики кавитационных пузырей в ооците упрощенной теоретической модели Релея. Экспериментальные измерения показали, что в целом соотношение между максимальным радиусом пузыря и периодом осцилляций хорошо согласуется с этой моделью: наблюдалась пропорциональность между  $R_{max}$  и  $T_{osc}$ . Отметим, что схожие результаты были получены ранее для наносекундного лазерного пробоя в ооцитах [23]. Коэффициент пропорциональности при пробое в ядре и особенно в ядрышке был, однако, заметно больше модельного. Наиболее очевидная причина этого различия — неточность калибровки, проведенной в водном растворе при измерениях внутри клетки. Дело в том, что потери на рассеяние и абберации пробного излучения диода в оптически неоднородном биоматериале приводят к уменьшению амплитуды сигнала рассеяния, зарегистрированного фотоэлектронным умножителем. Как следствие, значение радиуса пузыря, полученное из калибровки, будет заниженным, а, значит, отношение  $T_{osc}/R_{max}$  — завышенным. Численно измерить потери на рассеяние сложно ввиду оптической неоднородности ооцита; представляется разумной оценка неточности метода в несколько процентов. Далее, как следует из формулы (1), коэффициент пропорциональности между  $R_{max}$  и  $T_{osc}$  зависит от плотности среды:

$$\frac{T_{osc}}{R_{max}} \propto \sqrt{\rho}. \quad (5)$$

В более плотной среде этот коэффициент должен быть выше. Используя аппроксимацию экспериментальных данных формулой (1), мы получаем для плотности материала ядра оценку в  $1.18$  г/см<sup>3</sup>. Из сказанного выше, следует, что это оценка сверху, которая не учитывает потери пробного излучения в ооците.

Для ядрышка ооцита приближение экспериментальных данных формулой (1) дает для плотности материала явно завышенную величину —  $2.4$  г/см<sup>3</sup>. Кроме того, в ядрышке динамика схлопывания пузырей заметно отклонялась от модели

Релея. Это отклонение можно объяснить особенностью свойств материала ядрышка, в частности наличием у него конечной вязкости и упруголастичных свойств. Теоретический анализ проблемы схлопывания пузыря в вязкой жидкости показывает, что при учете параметров конечной среды время схлопывания отклоняется от теоретических данных расчета по модели Релея и растет с увеличением вязкости [31].

Численное моделирование осцилляций пузыря, возникающих при лазерном пробое в вязкоупругой и пластичной среде, имитирующей реальную биоткань, было проведено в работе [32]. Результаты расчетов показывают, что отношение  $T_{osc}/R_{max}$  растет с ростом коэффициента вязкости, модуля упругости и напряжения пластического течения. Кроме того, учет упругих и пластических свойств приводит к несимметричному характеру цикла расширения—схлопывания пузыря: фаза схлопывания становится длиннее фазы расширения. Таким образом, мы можем качественно объяснить наблюдавшиеся в эксперименте отклонения осцилляций кавитационного пузыря в ядрышке от релеевской модели.

С практической точки зрения то, что в материале ооцита, исключая ядрышко, соотношение между  $R_{max}$  и  $T_{osc}$  с хорошей численной точностью соответствует модели Релея—Гилмора, означает, что период осцилляций, измеренный оптическими методами или с помощью гидрофона, можно использовать для вычисления размера кавитационных пузырей в клетке по формулам (2)—(4). Стоит отметить, что измерение соотношения между максимальным радиусом и периодом осцилляций пузыря может быть использовано для качественной или даже количественной оценки плотности, вязкости и других свойств материала.

Наконец, остановимся на процессе формирования долгоживущих пузырей внутри ооцита. Следует подчеркнуть его отличие от лазерной кавитации, при которой паровые пузыри не являются стационарными, а живут ограниченный период времени — до микросекунд в наших экспериментах, схлопываясь под действием внешнего давления. Остаточные пузыри наблюдались на существенно больших временных масштабах — до сотен миллисекунд. Это означает, что они являлись квазистационарными, и давление в жидкости было уравновешено давлением содержащегося в пузыре газа. Можно предположить, что остаточные пузыри были заполнены в основном парами воды, образующимися при нагреве жидкости после поглощения лазерного импульса. В этом случае парообразование можно рассматривать как сложный двухстадийный процесс.

На первой стадии сразу после лазерного пробоя происходят быстрый нагрев жидкости в перегретое состояние и взрывное кипение по дости-

жении спиноподобной кривой на фазовой диаграмме [33]. Взрывное кипение происходит за субмикросекундные времена, меньшие характерного временного масштаба теплопереноса. Оно охватывает только относительно небольшой объем, где произошла генерация плазмы при лазерном пробое.

На второй стадии происходит переход в паровую фазу части нагретой жидкости, окружающей кавитационный пузырь. Этот процесс происходит при меньших температурах, чем взрывное кипение и является более медленным. По данным светорассеяния по времени он занимает до десятков микросекунд и на первых этапах происходит параллельно осцилляциям кавитационного пузыря (рис. 8). Последний выступает как зародыш, постепенно расширяющийся по мере заполнения парами воды. Однако остаточный паровый пузырь даже при максимальном расширении не достигает размеров предшествовавшего ему кавитационного пузыря. Это видно как по амплитуде сигнала на осциллограмме рассеяния, так и по размерам остаточного пузыря, оценивавшихся по видеоизображению. По достижении паровым пузырем максимальных размеров наступает достаточно длительный стационарный период, в течение которого идет постепенная конденсация содержащихся в нем водяных паров. По мере конденсации и уменьшения содержания водяного пара в пузыре он постепенно сжимается внешним давлением, так что давление пара в нем остается равным атмосферному, что поддерживает равновесие стенок пузыря.

Возникает вопрос, почему остаточные пузыри при тех же экспериментальных условиях не наблюдались при пробое в водном растворе, а только внутри ооцита, ведь процессы парообразования и роста парового пузыря не являются специфичными для биоматериала. Мы полагаем, что причиной этого являются значительные потоки жидкости в том числе и конвективного характера и действие архимедовой силы, которые приводят к тому, что зародившийся в фокальной области пузырь затем смещается из фокуса. Как следствие, он плохо регистрируется как на видеоизображении, так и на осциллограмме светорассеяния. Внутри клетки пузырь оказывается “вмороженным” внутри биологической матрицы, которая препятствует его перемещению. Таким образом, мы можем регистрировать его в течение всех стадий его жизни. Специфический случай составляет ядрышко ооцита, где видимое остаточное повреждение сохраняется в течение десятков минут. По-видимому, этот факт связан с особенностями строения ядрышка, представляющего собой более плотную в сравнении с остальными областями клетки губчатую структуру, состоящую преимущественно из белковых молекул.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен экспериментальный метод образования кавитационных пузырей с помощью фемтосекундного лазера, позволяющий детектировать динамику развития кавитационного пузыря, используя комбинацию флеш-изображения и кинетику рассеяния зондирующего излучения на поверхности пузыря. Данный метод позволяет регистрировать динамику для каждого индивидуального случая. Также была показана возможность индуцирования пузырей, имеющих размер порядка сотен нанометров, и отличие динамики образования пузыря в зависимости от среды, в которой наблюдалось явление. Методика апробирована в растворе PBS и в различных зонах GV-ооцита мыши и показано, что полученная с помощью нее динамика хорошо соответствует теоретической модели Релея. Получено подтверждение особенного строения ядрышка, значительно отличающегося по своей структуре от других частей ооцита.

Работа выполнена при поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований 19-53-52007, MOST 108-2923-M-259-002-MY3.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. König K., Riemann I., Fischer P. et al. // Cell Mol. Biol. 1999. V. 45. P. 195.
2. König K., Riemann I., Fritzsche W. et al. // Opt. Lett. 2001. V. 26. № 11. P. 819.
3. Tirlapur U.K., König K. // Nature. 2002. V. 418. № 6895. P. 290.
4. Watanabe W., Arakawa N., Matsunaga S. et al. // Opt. Express. 2004. V. 12. № 18. P. 4203.
5. Maxwell I., Chung S., Mazur E. et al. // Med. Laser Appl. 2005. V. 20. № 3. P. 193.
6. Yanik M.F., Cinar H., Cinar H.N. et al. // Nature. 2004. V. 432. № 7019. P. 822.
7. Supatto W., Débarre D., Moulia B. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2005. V. 102 №. 4. P. 1047.
8. Sacconi L., O'Connor R.P., Jasaitis A. et al. // J. Biomed. Opt. 2007. V. 12. № 5. P. 050502.
9. Vogel A., Noack J., Hüttman G. et al. // Appl. Phys. B Lasers Opt. 2005. V. 81. № 8. P. 1015.
10. Heisterkamp A., Maxwell I.Z., Mazur E. et al. // Opt. Express. 2005. V. 13. № 10. P. 3690.
11. Bourgeois F., Ben-Yakar A. // Ibid. 2008. V. 16. № 8. P. 5963.
12. Kennedy P.K. // IEEE J. Quantum Electron. 1995. V. 31. № 12. P. 2241.
13. Vogel A., Linz N., Freidank S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. № 3. P. 038102.
14. Sacconi L., Tolić-Nørrelykke I.M., Antolini R. et al. // J. Biomed. Opt. 2005. V. 10. № 1. P. 014002.
15. Shimada T., Watanabe W., Matsunaga S. et al. // Opt. Express. 2005. V. 13. № 24. P. 9869.
16. Boudaïffa B., Cloutier P., Hunting D. et al. // Science. 2000. V. 287. № 5458. P. 1658.
17. Sanche L. // Eur. Phys. J. D 2005. V. 35. № 2. P. 367.
18. Nikogosyan D.N., Oraevsky A.A., Rupasov V.I. et al. // Chem. Phys. 1983. V. 77. № 1 P. 131.
19. Hutchinson F. // Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol. 1985. V. 32. P. 115.
20. Oraevsky A.A., Nikogosyan D.N. // Chem. Phys. 1985. V. 100. № 3. P. 429.
21. Tirlapur U.K., König K., Peuckert C. et al. // Exp. Cell Res. 2001. V. 263. № 1. P. 88.
22. Feng Q., Moloney J.V., Newell A.C. et al. // IEEE J. Quantum Electron. 1997. V. 33. № 2. P. 127.
23. Hutson M.S., Ma X. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. 158104-1.
24. Jayasinghe A.K., Rohner J., Hutson M.S. et al. // Biomed. Opt. Express. 2011. V. 2. № 9. P. 2590.
25. Rayleigh L. // Mag. J. Sci. 1917. V. 34. P. 94.
26. Gilmore F.R. Lab. Report. № 26-4. Pasadena, California: Calif. Inst. Tech., 1952.
27. Vogel A. // Proj. Rep. 2009. V. 44. № 0704.
28. Noack J., Vogel A. // IEEE J. Quantum. 1999. V. 35. № 8. P. 1156.
29. Handwerker K.E., Cordero J.A., Gall J.G. et al. // Mol. Biol. Cell 2005. V. 16. № 1. P. 202.
30. Lo S.J., Lee C.C., Lai H.J. et al. // Cell Res. 2006. V. 16. № 6. P. 530.
31. Bogoyavlenskiy V.A. // Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top. 1999. V. 60. № 1. P. 504.
32. Brujan E.A., Vogel A. // J. Fluid Mech. 2006. V. 558. P. 281.
33. Vogel A., Venugopalan V. // Chem. Rev. 2003. V. 103. № 2. P. 577.

## ВЛИЯНИЕ ВИДОВОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ ПЛЕСНЕВЫХ ГРИБОВ И ШЕРОХОВАТОСТИ ЛАКОТКАНИ НА ИХ АДГЕЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

© 2023 г. И. Г. Калинина<sup>1\*</sup>, В. Б. Иванов<sup>1</sup>, С. А. Семенов<sup>1</sup>, В. В. Казарин<sup>1</sup>, О. А. Жданова<sup>1</sup>

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

\*E-mail: i\_kalinina1950@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2022;

после доработки 16.09.2022;

принята в печать 20.09.2022

Исследовано влияние видовой принадлежности спор плесневых грибов и шероховатости поверхности лакоткани на процесс их адгезионного взаимодействия. Показана возможность проведения оценки с использованием количественного параметра процесса – максимального числа адгезии спор к полимерным материалам. Полученные величины параметров адгезии сопоставлены с радиусами спор и шероховатостью поверхности, характеризуемой расстоянием между вершинами ее неровностей. Установлено, что на гладкой поверхности параметр адгезии возрастает с ростом радиуса. На шероховатой – может как уменьшаться, так и увеличиваться. Результаты целесообразно учитывать при разработке методов ускоренной оценки и прогнозирования стойкости материалов к заражению спорами грибов-биодеструкторов.

*Ключевые слова:* адгезия, микроскопические грибы, полимерные материалы.

DOI: 10.31857/S0207401X23020085, EDN: IWQVSG

### ВВЕДЕНИЕ

В условиях эксплуатации электрооборудования нередко имеют место случаи воздействия плесневых грибов на лакотканевую изоляцию электропроводов (лакоткань), приводящие к снижению диэлектрических характеристик лакоткани и даже ее разрушению. Наиболее часто микроорганизмы заселяют участки материала, уже имеющие признаки изменений (деградации) структуры поверхности (растрескивание, набухание, травление, повышение шероховатости др.). В повреждающих процессах участвуют, как правило, сообщества микроорганизмов, среди которых основную роль большинство исследователей отводят некоторым видам плесневых грибов. В очагах повреждения часто обнаруживаются культуры, принадлежащие двум-четырем видам этих микроорганизмов [1, 2]. Необходимым условием протекания вызываемого ими процесса биоповреждения является начальное адгезионное взаимодействие спор грибов с материалом [3–5]. Оно обуславливает такое состояние пары “споры гриба – поверхность”, когда требуется сила для ее разделения. Чем больше эта сила, тем меньше имеется возможностей удаления микроорганизмов с поверхности материала в результате различных внешних воздействий и, следовательно, тем

менее стоек материал к заражению грибами (биозаражению).

В работах [6–9] нами исследованы кинетические закономерности адгезии спор гриба *Aspergillus niger* (*A. niger*) к лакоткани и некоторым другим полимерным материалам при различных температурно-влажностных условиях внешней среды. Процесс характеризовали предельной (максимальной), достигаемой при завершении формирования адгезионного взаимодействия величиной числа адгезии  $\gamma_\infty$  (далее –  $\gamma_{max}$ ), представляющего собой отношение количества спор, оставшихся на образце после воздействия определенной по величине силы отрыва, к числу спор, находившихся на нем первоначально.

Результаты исследований [6–10] показали, что параметр  $\gamma_{max}$  чувствителен к природе полимерного материала, температуре и относительной влажности воздуха. Это дает основание предположить зависимость этого параметра адгезии от видовой принадлежности гриба-биодеструктора и состояния поверхности поражаемого им материала, в частности ее шероховатости. Проверка этой гипотезы была целью настоящей работы. Обнаружение таких зависимостей позволит расширить возможности использования показателя адгезии для оценки и прогнозирования практически важ-

Таблица 1. Значения показателей адгезии ( $\gamma_{max}$ ) спор грибов к лакоткани и радиусов спор ( $r$ )

Вид гриба	$\gamma_{max}$ , %	$r$ , мкм
<i>A. niger</i>	81.23 ± 6.57	3.92 ± 1.06
<i>P. brevicompactum</i>	52.51 ± 3.23	2.34 ± 0.52
<i>P. chrysogenum</i>	47.84 ± 3.31	2.12 ± 0.54
<i>A. terreus</i>	11.73 ± 1.17	1.14 ± 0.31

ной характеристики деталей и изделий — их заражаемости микроорганизмами-биодеструкторами материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали лакоткань, представляющую собой хлопчатобумажную нитяную основу, пропитанную этилцеллюлозным лаком ЭЦ-959 (ТУ-6-10-691-74). Этот материал способен поддерживать интенсивный рост плесневых грибов [1]. Образцы для испытаний размером 50 × 20 мм вырубали специальным штампом-ножом из предварительно удаленной с провода марки БПВЛ (ТУ 16.505.911-76) лакотканевой оплетки и наклеивали на подложки из алюминиевого сплава с целью придания им жесткости. Образцы с различной шероховатостью поверхности получали, обрабатывая лакотканевую оплетку наждачной бумагой, отличающейся зернистостью абразива. Шероховатость лакоткани определяли профилометром “Talysurf-10” компании Taulog Hobson (Great Britain) по неровности профиля сечения реальной поверхности воображаемой плоскостью и характеризовали в соответствии с ГОСТ 2789-73 [11] средним шагом неровностей профиля по вершинам ( $S$ ).

В исследованиях использовали следующие грибы: *A. niger*, штамм ВКМ F-2039; *Penicillium brevicompactum* (*P. brevicompactum*) ВКМ F-234, *Penicillium chrysogenum* (*P. chrysogenum*), штамм ВКМ F-3067; *Aspergillus terreus* (*A. terreus*), штамм ВКМ F-1025. Каждая из культур индивидуально и их сообщество способны повреждать полимерные материалы, в том числе и лакоткань [1, 6–10, 12, 13]. Все работы с микроскопическими грибами (пересев, выращивание, хранение культур, приготовление суспензии спор, определение ее концентрации, заражение, инкубирование образцов и др.) проводили, используя стандартизованные приемы, методы и режимы [14, 15]. Грибы выращивали на агаризованной среде Чапека–Докса при температуре (29 ± 2)°С в течение 12 сут. Выросшие споры каждого вида гриба с помощью бактериологической петли переносили в колбу с дистиллированной водой. Методом электронной микроскопии с использованием микроскопа “Полам” Р-111 производства ООО “Западпри-

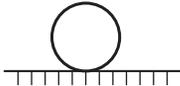
бор” (Россия) измеряли концентрацию спор в суспензии и их геометрические размеры. Предварительные исследования показали, что споры всех исследуемых видов грибов имеют форму, близкую к шаровидной. Их геометрические размеры характеризовали величиной среднего радиуса ( $r$ ). Концентрации суспензий, определяемые с помощью счетной камеры Горяева, составляли ~10<sup>6</sup> спор в 1 мл воды. Значения радиусов спор, измеренные окулярным микрометром, приведены в табл. 1.

Суспензию каждого вида гриба капельным методом наносили на предварительно очищенные от внешних загрязнений образцы. Количество спор гриба на их поверхности ( $N_0$ ) составляло (1 ± 2) · 10<sup>5</sup>. После заражения образцы выдерживали до испарения воды с поверхности в течение 20–40 мин и помещали в камеру тепла и влаги КТВ-0.15 (150 л), где поддерживали режим с наиболее благоприятными для развития используемых грибов температурой (29 ± 2)°С и относительной влажностью воздуха 98% [12–15].

Определение величины максимального достигнутого в эксперименте числа адгезии  $\gamma_{max}$  спор грибов к лакоткани проводили методом центрифугирования, подробно изложенным в работе [8]. Часть образцов извлекали из камеры, размещали в центрифужных стаканах и центрифугировали в воздушной среде с использованием центрифуги марки К-24 Janetzkі производства компании Heinz Janetzkі (Germany). Режимы центрифугирования экспериментально обоснованы в работе [8]. Скорость вращения центрифуги составляла 7000 об/мин, время вращения — 15 мин. Возникающая при вращении центробежная сила, обеспечивающая отрыв спор, равна (но противоположна по знаку) силе их адгезионного взаимодействия с материалом. После окончания воздействия силового поля определяли количество отделившихся от материала спор ( $N_{отд}$ ). Для этого образец извлекали из центрифужного стакана и фиксированным объемом дистиллированной воды (4 мл) смывали со дна и стенок отделившиеся от лакоткани споры гриба. В полученной суспензии определяли количество спор путем ее разведений и высева на твердую питательную среду Чапека–Докса. Затем рассчитывали величину числа адгезии  $\gamma = [(N_0 - N_{отд})/N_0] \cdot 100\%$ . Определение проводили периодически, раз в сутки, и прекращали, если полученные в трех последовательных отборах значения  $\gamma$  не увеличивались. Это значение принимали равным  $\gamma_{max}$ . В экспериментах испытывали семь образцов для одного определения величины  $\gamma$ .

Обработку экспериментальных данных проводили по алгоритмам программы STATISTICA 6.1. Разброс результатов характеризовали величиной отношения среднего квадратичного отклонения

Таблица 2. Влияние шероховатости поверхности лакоткани на адгезию спор гриба *A. niger* (радиус спор –  $r = (3.92 \pm 1.06)$  мкм)

Средний шаг неровностей профиля поверхности по вершинам, мкм	$\gamma_{max}$ , %	Схемы контакта спор с поверхностью лакоткани
0	$81.22 \pm 6.57$	
$3.21 \pm 0.85$	$59.32 \pm 5.91$	
$22.77 \pm 2.72$	$93.48 \pm 5.67$	

к математическому ожиданию. Он не превышал 10% при определении  $\gamma_{max}$ , 27% при определении  $r$  и 15% при определении  $S$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены значения показателя адгезии спор различных видов грибов к образцам лакоткани, не обработанной абразивом. Как следует из полученных данных, каждому виду присуще свое значение максимального числа адгезии, причем этот показатель изменяется в очень широких пределах (табл. 1).

В работе [16] с помощью электронной микроскопии показано, что в процессе адгезии происходит деформирование спор, сопровождающееся увеличением площади их контакта с материалом, что, в свою очередь, приводит к возрастанию силы адгезии. В этом случае, исходя из шаровидной формы спор, можно предположить, что площадь контакта должна быть пропорциональна величине их радиуса. Значит споры, имеющие большие радиусы, будут иметь, соответственно, и большие площади адгезионного контакта, а следовательно, и более высокую силу адгезии к поверхности. Это подтверждается данными табл. 1, в которой наряду с  $\gamma_{max}$  приведены значения размеров радиусов  $r$  спор исследуемых видов грибов. Видно, что значения  $r$  и  $\gamma_{max}$  симбатно возрастают в изученном ряду грибов. Таким образом, размер спор во многом определяет силу их адгезии к поверхности лакоткани.

Этот вывод позволяет объяснить результаты исследования адгезии грибов *A. niger* на различающихся шероховатостью образцах лакоткани.

Результаты экспериментов приведены в табл. 2. Видно, что соотношение размеров спор и неровностей (шероховатости) поверхности оказывает существенное влияние на адгезионное взаимодействие. Аналогичный эффект наблюдается для частиц небиологической природы и объясняется изменением площади контакта вступающих в адгезионное взаимодействие объектов [17].

Полученные данные позволяют выделить три возможных случая влияния шероховатости подложки на адгезию. Первый характеризует взаимодействие спор с гладкой (не обработанной абразивом) поверхностью. Второй случай реализуется, когда средний шаг неровностей профиля поверхности по вершинам меньше радиуса спор. При этом, как показывают данные табл. 2, площадь контакта взаимодействующих объектов (спор и лакоткани) уменьшается. Это, вероятно, приводит к наблюдаемому снижению величины  $\gamma_{max}$  по сравнению с ее значением, полученным при использовании не обработанных абразивом образцов. В третьем случае шероховатость поверхности приводит к возрастанию силы адгезии. Средний шаг неровностей при этом соизмерим с радиусом спор, что, по-видимому, обеспечивает увеличение площади их контакта. Это дает основание заключить, что, так же как и для частиц небиологической природы, шероховатость поверхности влияет на площадь ее контакта со спорами, и может как уменьшать, так и увеличивать силу их адгезии.

Таким образом, полученные данные показывают существование зависимости максимального числа адгезии спор гриба к лакоткани от видовой

принадлежности гриба и шероховатости поверхности материала.

В работе [9] на основе результатов изучения влияния температурно-влажностных условий на адгезию спор грибов *A. niger* к лакоткани предложена гипотеза о физико-химической природе процесса. Авторы [9] предположили, что при высокой относительной влажности (более 65%) адгезия связана прежде всего с протеканием физических процессов молекулярного взаимодействия. В условиях высокой влажности образуется фазовая пленка воды, которая обеспечивает “активацию” поверхностей спор и материала за счет увеличения молекулярной подвижности. Кроме того, вода обуславливает возникновение способствующих адгезии капиллярных сил на границе раздела трех конденсированных фаз: полимер — спора гриба — жидкость (вода или водный раствор ответственного за адгезию вещества внешней поверхности клеточной стенки).

Автором монографии [17] и в работах [18, 19] теоретически и экспериментально обосновано, что адгезия частиц небиологической природы, обусловленная молекулярными и капиллярными силами, возрастает с увеличением радиуса частиц. Как показывают приведенные в табл. 1 данные, эта закономерность выполняется и для процесса взаимодействия спор различных видов грибов-биодеструкторов с лакотканью. Следовательно, полученные экспериментальные данные подтверждают предложенную ранее гипотезу о природе исследованных адгезионных процессов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование в качестве параметра адгезии спор гриба к лакоткани максимально достигаемого в эксперименте числа адгезии  $\gamma_{max}$  позволяет оценивать способность пары “материал — микроорганизм” к адгезионному взаимодействию в зависимости от видовой принадлежности гриба и шероховатости поверхности материала. Величина этого параметра для различных видов грибов и шероховатых поверхностей во многом определяется площадью их контакта. На гладкой поверхности параметр адгезии возрастает при увеличении радиуса спор грибов. На шероховатой поверхности он может как уменьшаться, так и увеличиваться в зависимости от соотношения радиуса спор и расстояния между вершинами неровностей поверхности лакоткани. Результаты исследований целесообразно учитывать при разработке методов оценки и прогнозирования стойкости материалов к заражению грибами-биодеструкторами.

Выявленная зависимость параметра  $\gamma_{max}$  от величины радиуса спор грибов является дополнительным подтверждением сформулированной ра-

нее [9] гипотезы о ведущей роли молекулярных и капиллярных сил в процессах, обуславливающих адгезию спор грибов к лакоткани в условиях высокой влажности (более 65%). Молекулярное взаимодействие макромолекул материала и спор активируется фазовой пленкой воды, роль которой может усиливаться вследствие ее капиллярной конденсации в зазоре между контактирующими поверхностями.

Следует отметить, что в цикле работ [6–9, 12], так же как и в настоящей статье, нами рассматривалась адгезия к полимерным поверхностям спор грибов из их водной суспензии. Вместе с тем в реальных условиях заражение чаще всего происходит воздушным путем. В целях расширения представлений о процессе адгезии целесообразно провести его исследование в условиях переноса спор на материал из воздушной среды.

Настоящая работа была выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е. // Вестн. МИТХТ. 2008. Т. 3. № 2. С. 3.
2. Spina F., Tummino M.L., Poli A. et al. // Environ. Pollut. 2021. V. 274. 116548; <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116548>
3. Camesano T.A., Liu Y., Datta M. // Adv. Water Resources. 2007. V. 30. P. 1470.
4. Burgers R., Hahnel S., Reichert Torsten E. et al. // Acta Biomater. 2010. № 6. P. 2307.
5. Vivi V.K., Martins-Franchetti S.M., Attili-Angelis D. // Folia Microbiol. 2019. V. 64. P. 1; <https://doi.org/10.1007/s12223-018-0621-4>
6. Gumargaliev K.Z., Sevenov S.A., Kalinina I.G. et al. // RFP (Rubber, Fibres, Plastics) Intern. 2011. V. 6. № 2. P. 114.
7. Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Казарин В.В., Семенов С.А. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 3. С. 54; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17030062>
8. Калинина И.Г., Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Казарин В.В. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 78; <https://doi.org/10.7868/S0207401X18020103>
9. Калинина И.Г., Семенов С.А., Иванов В.Б., Казарин В.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 71; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21060054>
10. Whitehead K.A., Deisenroth T., Preuss A., Liauw Ch.M., Verran J. // Colloids Surf. B. 2011. V. 82. P. 483.
11. ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. М.: Стандартинформ, 2018.
12. Калинина И.Г., Иванов В.Б., Семенов С.А., Казарин В.В., Жданова О.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 48; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20110060>
13. Калинина И.Г., Иванов В.Б., Семенов С.А., Казарин В.В., Жданова О.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41.

- № 2. С. 57;  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22020042>
14. ГОСТ 9.048-89. ЕСЗКС. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1989.
15. ГОСТ 9.049-91. ЕСЗКС. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1992.
16. *Казначеев И.В., Гумаргалиева К.З., Миронова С.Н., Моисеев Ю.В.* // Микробиол. журн. 1988. Т. 50. № 6. С. 68.
17. *Зимон А.Д.* Адгезия пыли и порошков. М.: Химия, 1967. С. 43.
18. *Дохлакова Н.В., Озерин С.А., Доронин С.В. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 72;  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060024>
19. *Дохлакова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 76;  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22070044>

УДК 544.03

## МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА, БУТАДИЕНА И СТИРОЛА, ПОДВЕРГНУТОГО ВОЗДЕЙСТВИЮ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. Е. А. Лебедева<sup>1\*</sup>, С. А. Астафьева<sup>1</sup>, Д. К. Трухинов<sup>1</sup>,  
Е. В. Корнилицина<sup>1</sup>, Э. М. Нуруллаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия

<sup>2</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

\*E-mail: [itch.elena@mail.ru](mailto:itch.elena@mail.ru)

Поступила в редакцию 23.08.2022;

после доработки 08.09.2022;

принята в печать 20.09.2022

Исследовано влияние обработки сверхвысококачастотным излучением широко используемого для 3D-печати технического полимера акрилонитрил-бутадиен-стирола (АБС) с целью улучшения его механических свойств. Проведена оценка механических характеристик и химической структуры исходного и наполненного 3 мас.% углеродного волокна образцов АБС-пластика, облученного сверхвысококачастотным излучением в течение 300, 600, 900 и 1200 с. Показано, что эффективное время воздействия сверхвысококачастотного излучения для улучшения механических свойств АБС-пластика, наполненного углеродным волокном, составляет 300 с; существенного изменения механических характеристик ненаполненного акрилонитрил-бутадиена-стирола не обнаружено.

**Ключевые слова:** СВЧ-излучение, сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола, ИК-спектроскопия, механическое напряжение, деформация.

**DOI:** 10.31857/S0207401X23020103, **EDN:** IXABJP

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие аддитивное производство (АП) является стремительно развивающейся отраслью. Эта технология широко используется в производстве изделий из термопластичного сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС) [1, 2]. Ключевой проблемой для деталей, изготовленных методом АП в инженерных приложениях, является слабая межслойная адгезия, которая обычно приводит к расслоению и механическому разрушению.

В работе [1] было обнаружено, что обработка микроволновым излучением улучшает межслойную адгезию напечатанных на 3D-принтере деталей без их деформации вследствие отсутствия объемного нагрева. Микроволновое излучение приводит к выделению большого количества тепла, которое используется для плавления АБС-пластика в течение очень короткого периода времени. Уникальные характеристики микроволн (селективный, объемный и быстрый нагрев) делают СВЧ-излучение эффективным методом нагрева с целью минимизации потребления энергии при изготовлении изделий из АБС-пластика [3].

Оно привлекательно также с точки зрения потенциального нетеплового влияния СВЧ-волн на скорость химических реакций [4–7].

Однако АБС-пластик чувствителен к различным воздействиям из-за наличия двойных связей в бутадиеновых звеньях, что приводит к очевидному ухудшению его структуры и характеристик [8–10]. Ненасыщенные связи С=C в полибутадиеновых сегментах полимера АБС чувствительны к фото- и термическому окислению. Реакции деградации начинаются с образованием свободных радикалов, генерируемых гомолитическим насыщением связей С–Н, прилегающих к ненасыщенным связям [11]. Эти свободные радикалы реагируют с кислородом и образуют гидропероксиды, которые запускают цепные реакции окисления, включающие образование эпоксидов, карбониллов и гидроксидов [12–14].

Исследования прочности модифицированных в электромагнитном СВЧ-поле объектов 3D-печати, армированных композитом с углеродным волокном (УВ), показали, что дополнительная обработка армированного образца в СВЧ-поле частотой 2450 МГц в течение 10°С приводит к увеличению разрывного усилия по сравнению с

контрольным в 1.74 раза, а модуля упругости – в 3.5 раза [15]. Согласно изложенному в работе [16], улучшение износостойкости АБС-пластика после микроволновой обработки было объяснено увеличением его твердости. Изменения кристаллической структуры аморфного АБС-пластика при этом были незначительны. Авторами работы [17] установлено, что при воздействии СВЧ-излучения на АБС-пластик его разрывное напряжение возрастает.

Цель настоящей работы – исследование влияния сверхвысокочастотного излучения на механические характеристики и химическую структуру АБС-пластика.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны доступный коммерческий АБС-пластик с диаметром прутка ( $1.75 \pm 5$ ) мм (ООО “Профлекс Плюс”) и углеродное волокно (Toho Tenax, Германия), в качестве растворителя – ацетон ( $C_3H_6O$ ) марки “ЧДА” (ЗАО “База № 1 Химреактивов”).

Для оценки влияния СВЧ-облучения на пластик из него были изготовлены пленки [2]. Пруток АБС-пластика измельчали и растворяли в ацетоне. Концентрация АБС-пластика в ацетоне составляла 10 мас.%. Полученную суспензию затем оставляли при комнатной температуре в открытом фторопластовом лотке (контейнере) и периодически перемешивали для удаления пузырьков; вязкость увеличивалась по мере испарения ацетона. После выдержки образцов в течение 24 ч при комнатной температуре затем их выдерживали в сушильном шкафу при температуре  $60^\circ C$  в течение суток, чтобы обеспечить эффективное удаление любого количества оставшегося ацетона. Затем пленку разрезали на пластинки длиной 7 см и шириной 1 см. Толщина всех пленок составляла ( $0.25 \pm 0.01$ ) мм. Данные пленки подвергали СВЧ-облучению. Затем они были исследованы методом ИК-спектроскопии с последующим измерением их физико-механических характеристик.

В случае наполненных образцов углеродные волокна в количестве 3 мас.% вводили в суспензию АБС-пластика, находящуюся во фторопластовом лотке. Далее суспензию механически перемешивали до полного распределения углеродных волокон в растворе. Последующие этапы были аналогичны описанным выше для ненаполненного АБС-пластика.

Для изучения изменений, происходящих на поверхности АБС-пластика, использовали инфракрасную спектроскопию (ИК, FTIR) с преобразованием Фурье. ИК-спектры снимали методом нарушенного полного внутреннего отражения

(НПВО) в диапазоне частот от  $4000$  до  $400\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  с помощью спектрометра IFS66/S производства компании Bruker (Германия). Спектры нормализовали по полосе при  $1492\text{ см}^{-1}$ , неизменной в условиях эксперимента и характеризующей колебания стирольного кольца.

Физико-механические характеристики модельных образцов: условную разрывную прочность  $\sigma$  и относительную деформацию разрушения  $\epsilon$  при растяжении (скорость растяжения –  $10\text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$ , температура –  $298\text{ К}$  определяли на универсальной испытательной машине INSTRON-3365 (USA).

В качестве источника СВЧ-излучения использовали СВЧ-генератор с частотой излучения 2.45 ГГц и мощностью 600 Вт. С помощью регулятора таймера изменяли время воздействия СВЧ-излучения на материал [18].

### Облучение образцов

Генератор размещали на открытой площадке, размеры которой исключали влияние на образцы СВЧ-излучения, отраженного от окружающих предметов. Образцы для облучения помещали в герметичный контейнер из пенопласта. Пенопласт абсолютно прозрачен для СВЧ-излучения и в процессе облучения предотвращает внешнее воздействие и прежде всего – охлаждение. Пенопластовый контейнер с облучаемыми образцами располагали непосредственно на срезе рупорной антенны генератора.

При подготовке к воздействию СВЧ-излучения образцы были разделены на группы. Каждая группа была разделена на четыре партии, время воздействия на которые было различно. При закладке партий образцов в контейнер для облучения измерили их начальную температуру, которая для всех образцов составляла  $296\text{ К}$ . После воздействия СВЧ-излучения партия образцов остывала в естественных условиях в помещении, где проводили их закладку в контейнер.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены ИК-спектры НПВО исходных и облученных в течение 300, 600, 900 и 1200 с образцов АБС и АБС/УВ. Все представленные спектры содержат характеристические полосы, соответствующие АБС-пластику. Валентные колебания ароматических и алифатических связей C–H в АБС-образце четко видны в диапазонах частот  $3200\text{--}3000$  и  $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$  соответственно. Наблюдается пик при  $2235\text{ см}^{-1}$ , относящийся к нитрильной группе из полиакрилонитрильных сегментов. Полосы поглощения при  $1635$ ,  $966$  и  $910\text{ см}^{-1}$  соответствуют связи C=C и колебаниям связей C–H в 1,4-бутадиене и 1,2-

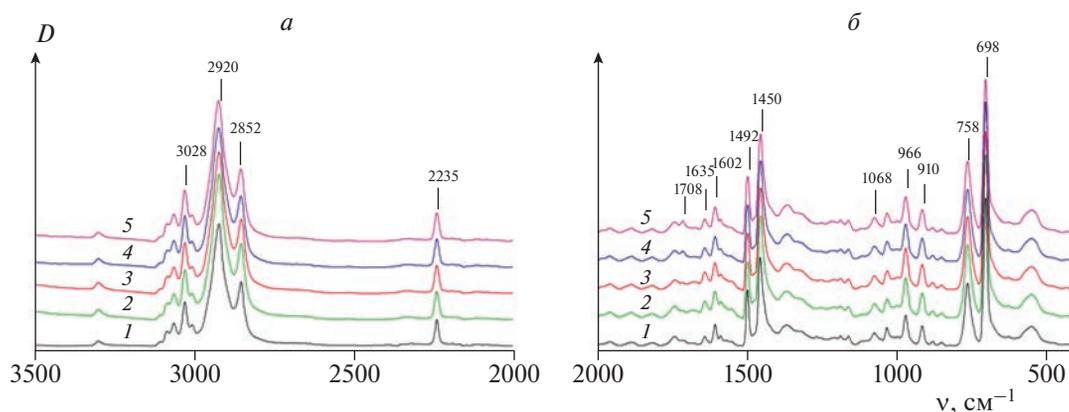


Рис. 1. ИК-спектры образца АБС: исходного (1) и облученного СВЧ-излучением в течение 180 (2), 300 (3), 600 (4), 900 (5) и 1200 с (6) в диапазонах частот 4000–2000 (а) и 2000–400  $\text{см}^{-1}$  (б).

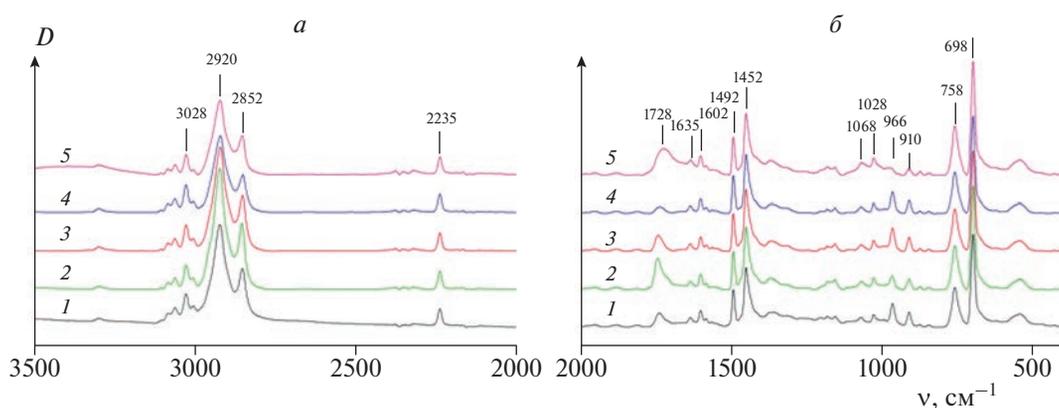


Рис. 2. ИК-спектры образца АБС/УВ: исходного (1) и облученного СВЧ-излучением в течение 300 (2), 600 (3), 900 (4) и 1200 с (5) в тех же диапазонах частот, что и на рис. 1.

бутадиене соответственно. Пик при  $1068 \text{ см}^{-1}$  также указывает на наличие кумулированных связей, а следовательно и на наличие изомера 1,2-бутадиена. Обнаружены растягивающие колебания стирольного кольца, расположенные в области  $1492\text{--}1602 \text{ см}^{-1}$ ; также имеются полосы с максимумами при  $758$  и  $686 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к внеплоскостным деформационным колебаниям фенильного кольца полистирола [19]. Полученные результаты согласуются с данными, представленными в работах [8, 20].

Изменения, происходящие в АБС-пластике под воздействием СВЧ-излучения, определяли по относительному уменьшению или увеличению интенсивности пика в ИК-спектре, связанного с функциональными группами, присутствующими в образцах полимера (рис. 3). Анализ данных, представленных на диаграммах рис. 3, показывает, что изменения структуры образца АБС, содержащего УВ, под влиянием СВЧ-излучения доста-

точно глубоки по сравнению с образцом АБС, не содержащим УВ.

Снижение механических свойств АБС-пластика часто объясняется термоокислительной деструкцией полибутадиеновой (ПБ) фазы пластика [13]. Сверхвысокочастотное излучение приводит к равномерному прогреву всего пластика, что также может стать причиной преждевременного старения материала по механизму термоокислительной деструкции.

Для ненаполненного образца АБС воздействие СВЧ-излучения в течение 300 и 600 с приводит к постепенному увеличению интенсивности полос, соответствующих бутадиеновым группам, при  $910$  и  $966 \text{ см}^{-1}$   $D_{910}$  и  $D_{966}$ , что говорит о структурирующем воздействии электромагнитного излучения на ненаполненный пластик. Как видно, при этом механические свойства (рис. 4) практически не изменяются.

Принципиально разный эффект наблюдается при действии СВЧ-излучения на АБС-пластик,

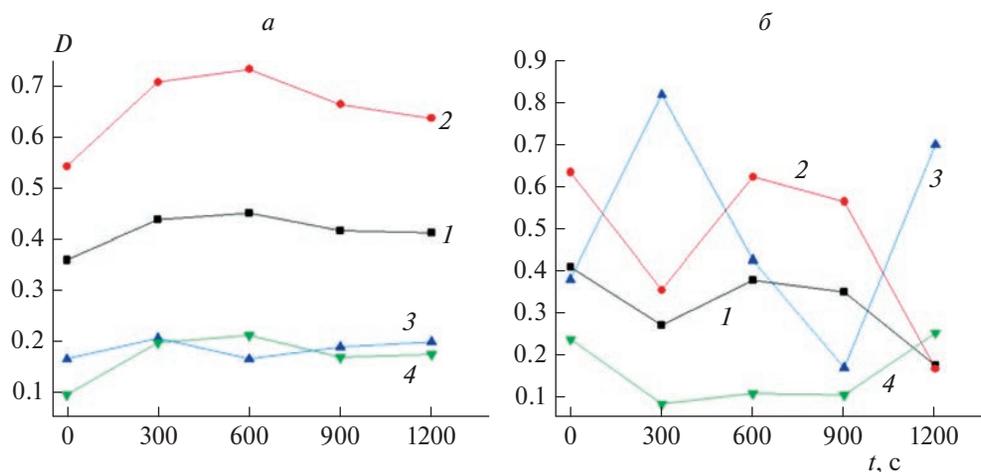


Рис. 3. Диаграммы изменения относительных интенсивностей полос колебаний для образцов АБС (а) и АБС/УВ (б) от времени СВЧ-облучения: 1 –  $D_{910}$ , 2 –  $D_{966}$ , 3 –  $D_{1735}$ , 4 –  $D_{3298}$ .

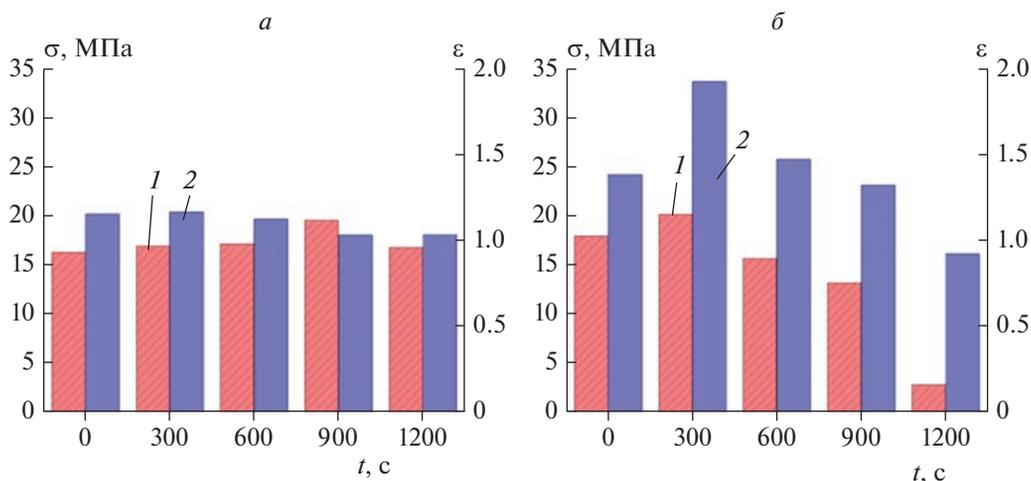


Рис. 4. Зависимости условной разрывной прочности  $\sigma$  (1) и относительной деформации разрушения  $\epsilon$  (2) от времени воздействия СВЧ-излучения образцов АБС (а) и АБС/УВ (б).

наполненный углеродным волокном. При воздействии СВЧ-излучения в течение 300 с интенсивность полос  $D_{910}$  и  $D_{966}$  резко снижается; при этом также происходит резкое увеличение интенсивности полосы, соответствующей карбонильной группе,  $D_{1735}$ . При этом прочность увеличивается незначительно, а значение деформации возрастает почти на 40%. Локальный селективный нагрев УВ передает тепло посредством теплопроводности полимерной матрице, что улучшает механические свойства полимерного композита за счет более прочного сцепления на границе раздела УВ/матрица [21, 22].

Дальнейшее воздействие СВЧ-излучения приводит к обратному процессу – увеличению ин-

тенсивности полос бутадиеновых групп,  $D_{910}$  и  $D_{966}$ , и уменьшению интенсивности полосы карбонильной группы,  $D_{1735}$ , почти в два раза. Это приводит к постепенной деградации механических свойств в результате термоокислительной деструкции материала. Также можно предположить ухудшение межфазного взаимодействия на границе УВ/матрица вследствие снижения количества кислородсодержащих групп. Согласно данным ИК-спектроскопии это можно объяснить протеканием двух конкурирующих процессов при воздействии СВЧ-излучения: структурирования, приводящего к упрочнению, которое, возможно, обусловлено нарастанием интенсивности полос связей С–Н, и деградации пластика в результате его окисления.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние сверхвысокочастотного излучения на механические характеристики исходного и наполненного 3 мас.% углеродного волокна образцов акрилонитрил-бутадиен-стирола в течение 300, 600, 900 и 1200 с. При определенном времени воздействия АБС-пластик можно рассматривать как устойчивую к СВЧ-излучению полимерную матрицу для композитов, используемых в электронных и микроволновых устройствах. Воздействие сверхвысокочастотного излучения в течение 300 с позволило увеличить прочность наполненного углеродным волокном АБС-пластика на 13%, а деформация увеличилась на ~40%. Использование сверхвысокочастотного излучения в качестве метода, повышающего межслойную адгезию в аддитивных технологиях, может приводить к неоднозначным результатам по изменению прочности готового материала, так как эта зависимость является многофакторной.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Исследования материалов и вещества” ПФИЦ УрО РАН (г. Пермь).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительством Пермского края в рамках научного проекта № С-26/702.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang M., Song X., Grove W. et al. // Proc. ASME 2016 11th Intern. Manufacturing Science and Engineering Conf. V. 3. Blacksburg, Virginia, USA: ASME, 2016. V003T08A007; <https://doi.org/10.1115/MSEC2016-8790>
2. Lebedeva E.A., Astaf'eva S.A., Istomina T.S. et al. // App. Surf. Sci. 2022. V. 602. 154251; <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154251>
3. Ahmadreza A., Mohammad L., Jamal Ch. // Appl. Thermal Engin. 2021. V. 193. 117003; <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117003>
4. Ferrari A., Hunt J., Lita A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 9346; <https://doi.org/10.1021/jp501206n>
5. Zhou J., Xu W., You Z. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. 25149; <https://doi.org/10.1038/srep25149>
6. Amini A., Maeda T., Ohno K., Kunitomo K. // ISIJ Intern. 2019. V. 59. P. 672; <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-391>
7. Жарова П.А., Чистяков А.В., Лесин С.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 35; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19060104>
8. Li J., Chen F., Yang L. et al. // Spectroch. Acta, Part A. 2017. V. 184. P. 361; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.04.075>
9. Ливанова Н.М., Хазова В.А., Правада Е.С. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 67; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2207010X>
10. Шибряева Л.С., Люсова Л.Р., Карпова С.Г., Наумова Ю.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 44; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22040070>
11. De Paoli M.A. // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. P. 761; [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(83\)90145-3](https://doi.org/10.1016/0014-3057(83)90145-3)
12. Guyader M., Audouin L., Colin X. et al. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. P. 2813; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.009>
13. Tiganisa B.E., Burna L.S., Davisa P., Hill A.J. // Ibid. 2002. V. 76. P. 425; [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00045-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00045-9)
14. Левин П.П., Ефремкин А.Ф., Худяков И.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 59; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20060059>
15. Злобина И.В., Бекренев Н.В., Павлов С.П. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. “Машиностроение”. 2017. Т. 17. № 4. С. 70; <https://doi.org/10.14529/engin170407>
16. Brostow W., Lobland H.E.H., Hnatchuk N., Perez J.M. // Nanomaterials. 2017. V. 7. P. 66; <https://doi.org/10.3390/nano7030066>
17. Chopra S., Pande K., S. Tupe P. et al. // Polym. Eng. Sci. 2021. V. 61. P. 3125; <https://doi.org/10.1002/pen.25825>
18. Нуруллаев Э.М. // Прикл. механика и техн. физика. 2021. Т. 62. № 2. С. 53; <https://doi.org/10.15372/PMTF20210205>
19. Исакова А.А., Грибкова О.Л., Алиев А.Д. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 406; <https://doi.org/10.31857/S0044185620040129>
20. Fonseca L.P., Waldman W.R., De Paoli M.A. // Composites Part C. 2021. V. 5. 100142; <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100142>
21. Mishra R.R., Sharma A.K. // Composites Part A. 2016. V. 81. P. 78; <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.035>
22. Ливанова Н.М., Попов А.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 64; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020109>

УДК 539.194

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ И АДСОРБАТОВ НА БАЛЛИСТИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КРЕСЕЛЬНОГО ТИПА

© 2023 г. В. Б. Меринов<sup>1, 2\*</sup>, В. А. Домнин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: Merinov.V.B@gmail.com

Поступила в редакцию 16.02.2022;

после доработки 28.03.2022;

принята в печать 20.04.2022

В рамках формализма Ландауэра–Буттикера и неортогонального гамильтониана сильной связи с параметризацией НТВМ исследованы электронная трансмиссия и проводимость металлических нанотрубок кресельного типа субнанометрового диаметра. Мы рассмотрели влияние различных структурных дефектов (дефект Стоуна–Уэльса, моновакансия, замещающий атом азота) и адсорбированных на поверхности радикалов (Н, О, ОН, СООН) на электронные характеристики углеродных нанотрубок (УНТ). Установлено, что структурные дефекты и адсорбаты по-разному влияют на проводимость УНТ. При этом наблюдается два конкурирующих процесса. С одной стороны, это ослабление проводящих свойств УНТ из-за увеличения числа рассеивающих центров, а с другой – усиление проводимости за счет процессов структурной релаксации.

*Ключевые слова:* нанотрубки, сенсоры, электронная трансмиссия, формализм Ландауэра–Буттикера, модель сильной связи.

**DOI:** 10.31857/S0207401X23020127, **EDN:** IXGPXN

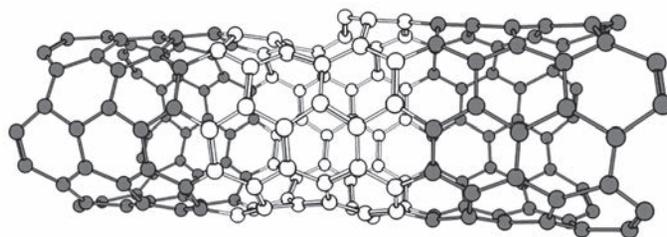
### ВВЕДЕНИЕ

С момента своего открытия в 1991 году одностенные углеродные нанотрубки (УНТ) активно привлекают внимание исследователей. Они представляют собой углеродный материал с трубчатой структурой, состоящий из свернутых графеновых листов. Существует множество способов получения УНТ: электродуговой синтез [1–3], лазерный синтез [4, 5], электронно- или ионно-лучевое испарение графита [6], испарение графита под действием солнечного света [7] и др.

Исследовательский интерес к УНТ обусловлен их уникальными свойствами. Геометрические параметры одностенных бездефектных УНТ полностью задаются парой целых чисел ( $n, m$ ), которые называют индексами хиральности. Они обозначают относительное положение пары атомов графенового фрагмента, которые при скручивании друг на друга образуют трубку. В зависимости от индексов хиральности, УНТ могут иметь подобную металлам электронную структуру и электропроводность [8, 9] или проявлять полупроводниковые свойства [10, 11]. За счет своего строения и прочности связей между атомами углерода УНТ обладают исключительной прочностью на растяжение [12–14], теплопроводностью [15, 16] и

упругостью [17, 18]. Кроме этого, их можно химически модифицировать, что позволяет добиваться разнообразия свойств УНТ, необходимых в различных областях [19–22]. В частности, УНТ применяются в качестве устройств биомедицинской инженерии [23–25], элементов новых аккумуляторов [26] и сенсоров парниковых и ядовитых газов [27–29].

Газовые сенсоры на основе УНТ привлекают внимание благодаря своей высокой чувствительности и селективности, что особенно важно для обнаружения опасных газов. Так, например, функционализация нанотрубок способствует селективной идентификации вредных веществ в питьевой воде или высокоэнергоемких материалов в газовой среде [30–33]. Также датчики на нанотрубках обладают такими преимуществами, как портативность, стабильность работы, низкий предел обнаружения, быстрое восстановление, низкие рабочая температура и температурное влияние на отклик [34–37]. Принцип действия сенсоров основывается на резком изменении свойств нанотрубки (как правило, электропроводности или оптического спектра) даже при небольшой концентрации адсорбированных на ней газовых молекул. Эффективность УНТ связана с их низ-



**Рис. 1.** Структура дефектной нанотрубки. Центральная область, содержащая дефекты, рассматривается как рассеивающий центр (выделена белым), а бездефектные области играют роль полубесконечных периодических контактов (выделены серым).

кой размерностью (1D), обуславливающей большую удельную поверхность. Изготовленные сенсоры на основе УНТ позволяют детектировать различные газы:  $\text{NO}_2$  при концентрации 10 ppm [28] и даже 50 ppb [28],  $\text{CO}$  при концентрации 2 ppm [28],  $\text{NH}_3$  при концентрации 10 ppm [38].

Действие перечисленных сенсоров основано на измерении электрической проводимости НТ и ее изменении под действием адсорбатов. В настоящей работе мы теоретически исследуем влияние адсорбатов и характерных структурных дефектов на проводимость металлических нанотрубок. Один из реализованных экспериментов по баллистической проводимости нанотрубок осуществлялся в присутствии палладиевого омического контакта. Это обеспечивает хорошую воспроизводимость длины свободного пробега в 0.5 мкм при комнатной температуре, а в случае понижения температуры она увеличивалась до 4 мкм [39]. Рассматривались металлические нанотрубки кресельного типа с индексами хиральности  $(n, n)$ ,  $n = 4-6$ . Эти НТ обладают субнанометровым диаметром и могут быть получены как путем химического осаждения из паров (CVD) [2, 40], так и из многослойных УНТ [3, 41]. Они характеризуются высокой проводимостью по сравнению с трубками зигзагообразного типа и обладают повышенной химической активностью по отношению к радикалам благодаря сильной кривизне своей поверхности.

### МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Начальная геометрическая структура нанотрубок конструировалась при помощи программы Nanotube Modeler [42]. В центральной области трубки вручную “создавались” дефекты (моновакансии, дефекты Стоуна–Уэльса, замещающий атом азота) или присоединялись функциональные группы Н, О, ОН, СООН. Получившиеся структуры оптимизировались при помощи неортогональной модели сильной связи [43] с параметризацией [44], реализованной в программном пакете NTBM [45]. Релаксация проводилась до момента, когда остаточные силы становились

меньше 0.001 эВ/Å. Модель NTBM обладает высокой производительностью и более высокой точностью, чем альтернативные полуэмпирические подходы [46]. Она верно предсказывает структуру, проводимость и электронные свойства нанотрубок [47, 48], а также родственных углеродных систем [49–52].

При расчетах проводимости и плотности энергетических состояний мы пользовались формализмом Ландауэра–Буттикера и неравновесными функциями Грина [53–56], как это описано в работах [43, 57–59]. Дефектный участок УНТ рассматривается как рассеивающий центр, а бездефектные участки выступают в роли полубесконечных периодических контактов, как показано на рис. 1. Дефектный участок описывается гамильтонианом  $\text{HD}$  и соответствующей матрицей перекрытия  $\text{SD}$ . Проводимость дефектной нанотрубки,  $G$ , рассчитывалась в рамках теории Ландауэра для квантового транспорта:

$$G(E) = G_0 T (\Gamma_L \underline{G} \Gamma_R \underline{G}^+),$$

где  $G$  – проводимость,  $G_0 = 2e/\hbar^2$  – квант проводимости,  $E$  – энергия падающего электрона,  $T$  – след соответствующей матрицы,  $\underline{G}$  – запаздывающая функция Грина,  $\Gamma_{L/R}$  – матрицы, описывающие сцепления дефектной области с левым/правым полубесконечными контактами. Матрицы  $\Gamma_{L/R}$  связаны с матрицами “самоэнергий” контактов соотношениями

$$\Gamma_{L,R} = i(\Sigma_{L,R} - \Sigma_{L,R}^+).$$

Матрицы “самоэнергий” определялись через транспортные матрицы переноса:

$$\begin{aligned} \Sigma_L &= [(E + i\eta) S_{LD} - H_{LD}]^+ \{ (E + i\eta) S_L^0 - H_L^0 + \\ &+ [(E + i\eta) S_L^{01} - H_L^{01}]^+ \bar{T} \}^{-1} [(E + i\eta) S_{LD} - H_{LD}], \\ \Sigma_R &= [(E + i\eta) S_{DR} - H_{DR}] \{ (E + i\eta) S_R^0 - H_R^0 + \\ &+ [(E + i\eta) S_R^{01} - H_R^{01}]^+ T \}^{-1} [(E + i\eta) S_{DR} - H_{DR}]^+, \end{aligned}$$

где  $S_{L/R}$  – собственные энергии прибор-контактной системы;  $\eta$  – произвольно малая величина (мы использовали значение  $10^{-6}$  эВ);  $S_{LD/DR}$  и  $H_{LD/DR}$  – матрицы перекрытия и гамильтониана, описывающие спаривание рассеивающего центра ( $D$ ) с элементарной ячейкой левого/правого контакта;  $S_{L/R}^0$  и  $H_{L/R}^0$  – матрицы перекрытия и гамильтониана элементарной ячейки контакта;  $S_{L/R}^{01}$ ,  $H_{L/R}^{01}$  – матрицы спаривания соседних элементарных ячеек контакта;  $T_{L/R}$  – матрицы переноса контактов, которые вычисляются через вышперечисленные матрицы с помощью итеративной процедуры [46, 60–62]. Запаздывающая функция Грина рассчитывается по формуле

$$\underline{G}(E) = [(E + i\eta)S_D - H_D - \Sigma_L - \Sigma_R]^{-1}.$$

Все гамильтонианы и матрицы перекрытия определялись в рамках той же параметризации – NTBM. Аналогичный подход, основанный на сочетании модели NTBM с формализмом Ландауэра–Буттикера, ранее использовался в работе [57] для расчета проводимости допированных кубилевых цепочек.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Влияние дефектов и функциональных групп на проводимость УНТ*

На первом этапе мы рассмотрели бездефектную УНТ кресельного типа с индексами хиральности (5, 5). Коэффициент ее трансмиссии вблизи уровня Ферми равен двум, что соответствует баллистической проводимости  $2G_0$ ; такое же значение было получено и обосновано в работе [63]. Наличие дефектов и функциональных групп во всех случаях понижает трансмиссию, поскольку эти неоднородности работают как рассеивающие центры. Изменения проводимости в зависимости от типа и количества неоднородностей показаны в табл. 1 и на рис. 2. Оно рассчитывалось как среднее значение трансмиссии в области  $E_F \pm kT$ , где  $E_F$  – энергия Ферми,  $kT = 26$  мэВ.

При рассмотрении двух функциональных групп они помещались в пара-положение, которое наиболее энергетически выгодно, согласно исследованию, проведенному в работе [64]. При рассмотрении нескольких замещающих атомов азота они помещались на противоположных сторонах УНТ, поскольку они эффективно отталкиваются друг от друга [65]. Также располагались и другие дефекты – вакансии и дефекты Стоуна–Уэльса.

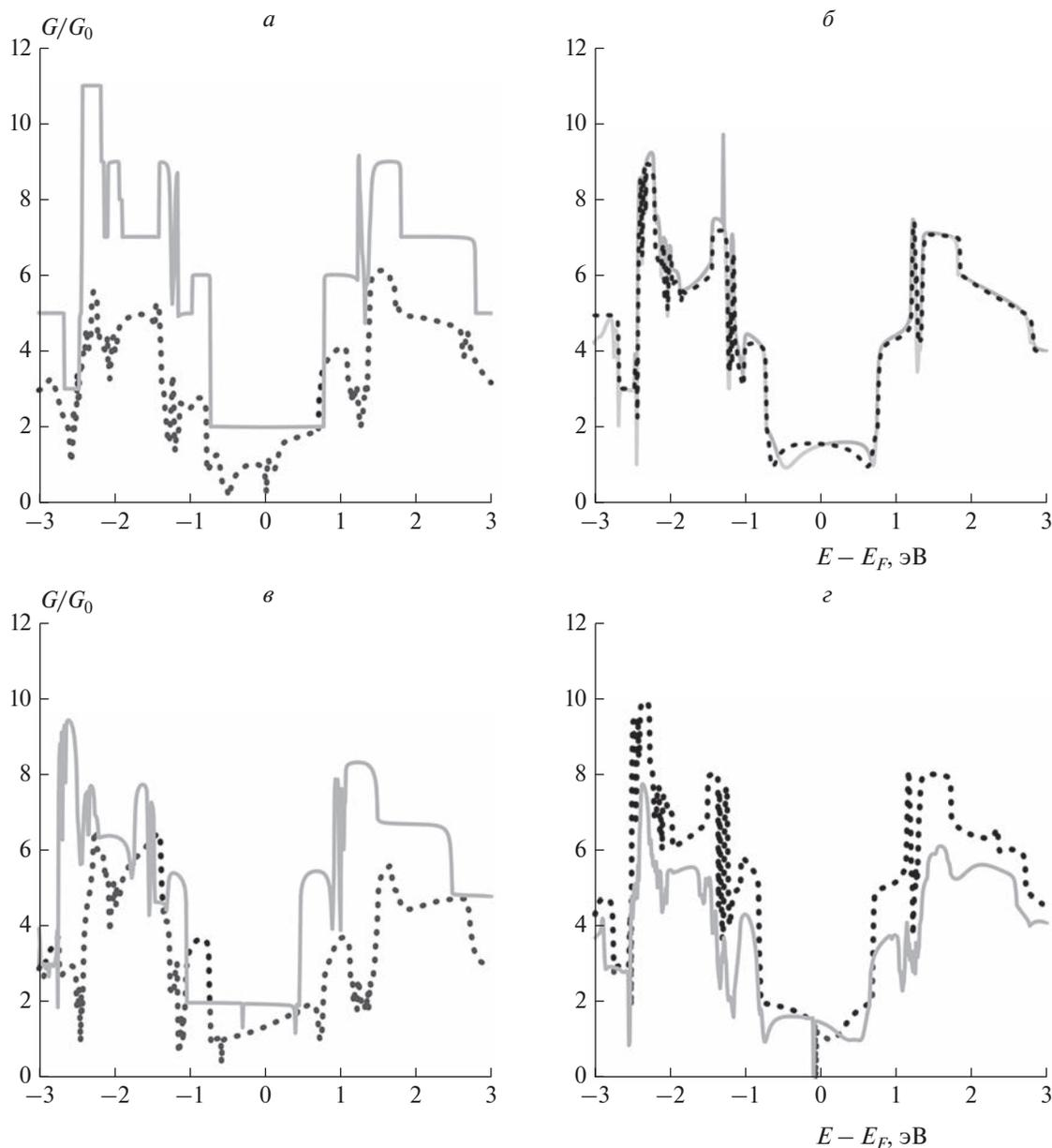
Из табл. 1 видно, что разные неоднородности по-разному влияют на проводимость УНТ. Ато-

*Таблица 1. Зависимость проводимости  $G/G_0$  УНТ типа (5,5) от наличия функциональных групп (Н, О, ОН, СООН) или структурных дефектов (моновакансий V, дефектов Стоуна–Уэльса SW, замещающих атомов азота N). Количество функциональных групп или дефектов в рассеивающей области нанотрубки составляло  $m = 1–3$*

Тип неоднородностей	$m$	$G/G_0$
Н	1	1.28
	2	1.50
N	1	1.99
	2	1.98
	3	1.93
О	1	1.86
	2	1.46
ОН	1	0.90
	2	1.54
SW	1	1.79
	2	1.33
V	1	1.51
	2	0.71
СООН	1	1.17
	2	1.44

мы азота практически не искажают структуру трубки и очень слабо изменяют ее проводимость. Самое значительное снижение проводимости вызывают вакансии и гидроксильные группы. В случае атомов водорода и вакансий наблюдается немонотонная зависимость проводимости от числа дефектов: пара дефектов “компенсируют” структурные искажения, вызываемые каждым дефектом по отдельности, что приводит к некоторому восстановлению проводимости. Иногда два дефекта частично компенсируют искажения, вызванные друг другом, поэтому проводимость увеличивается при осаждении пары дефектов.

В результате независимо проявляются два конкурирующих процесса. С одной стороны, проводимость снижается из-за увеличения числа рассеивающих центров, а с другой, напротив, наблюдается усиление проводящих свойств за счет структурной релаксации, что и объясняет частое осаждение функциональных групп парами в реальных системах [66]. Искажение геометрической формы нанотрубки под действием различных дефектов и адсорбатов может служить физическим принципом, обеспечивающим селективность сенсоров на основе УНТ.

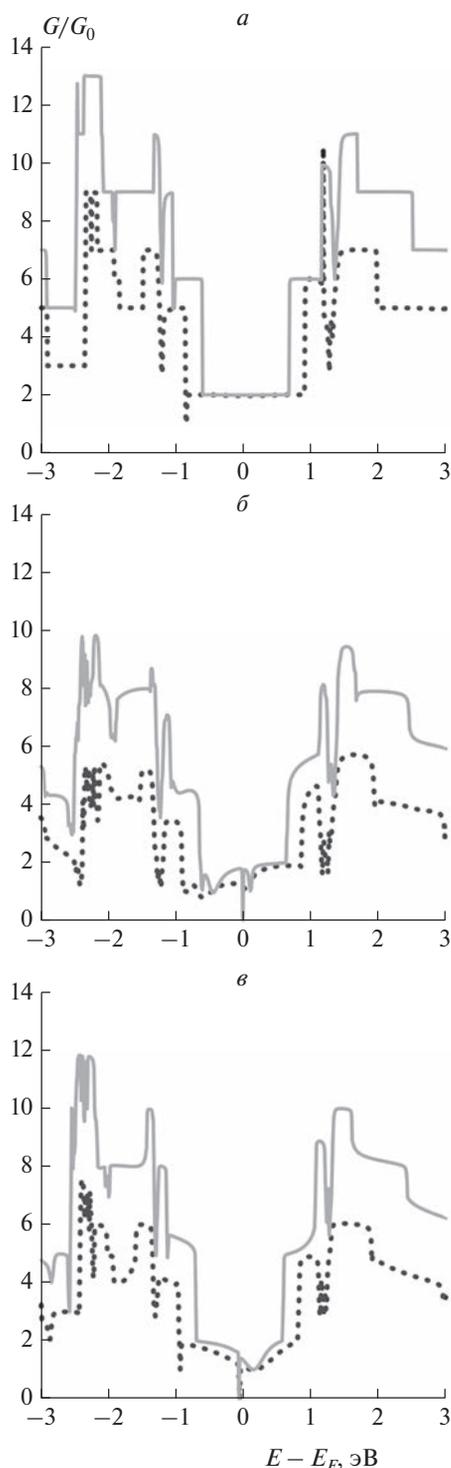


**Рис. 2.** Электронная трансмиссия  $G/G_0$  через УНТ типа (5,5) как функция энергии электрона  $E$  (уровень Ферми  $E_F$  выбран за начало отсчета): *a* – бездефектная трубка (сплошная серая линия) и трубка с двумя моновакансиями (точечная черная линия); *б* – трубка, функционализированная двумя атомами Н (сплошная серая линия) и двумя группами ОН (точечная черная линия); *в* – трубка с тремя замещающими атомами азота (сплошная серая линия) и двумя дефектами Стоуна–Уэльса (точечная черная линия); *г* – трубка, функционализированная двумя атомами О (сплошная серая линия) и одной группой СООН (точечная черная линия).

### **Влияние диаметра дефектной УНТ на ее проводимость**

В экспериментах по синтезу субнанометровых УНТ трудно контролировать их диаметр. Как правило, удается синтезировать массив трубок, диаметры которых распределены вблизи желаемого значения. Чтобы оценить влияние диаметра дефектной нанотрубки на ее проводимость, мы рассмотрели аналогичные рассеивающие центры

в нанотрубках с индексами хиральности (4,4) и (6,6). На рис. 3 показано несколько характерных зависимостей электронной трансмиссии дефектных УНТ от энергии электрона  $E$ . Более узкие нанотрубки характеризуются более широкой областью энергий, при которых  $G/G_0$  близко к двум. Однако эти различия слабо влияют на трансмиссию вблизи уровня Ферми при разумных температурах  $kT < 100$  мэВ, соответствующих экспери-



**Рис. 3.** Электронная трансмиссия  $G/G_0$  через УНТ типов (4,4) и (6,6) как функция энергии электрона  $E$  (уровень Ферми  $E_F$  выбран за начало отсчета): *а* – бездефектная трубка (6,6) (сплошная серая линия) и (4,4) (точечная черная линия); *б* – трубка (6,6) с моновакансией (сплошная серая линия) и трубка (4,4) с моновакансией (точечная черная линия); *в* – трубка (6,6), функционализированная атомом водорода H (сплошная серая линия) и трубка (4,4), функционализированная атомом водорода H (точечная черная линия).

ментальным условиям. Таким образом, небольшое изменение диаметра нанотрубки незначительно влияет на ее проводимость.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на синтез множества новых низко-размерных материалов, нанотрубки и другие углеродные структуры остаются наиболее доступными и часто используемыми структурами, а технология их получения и обработки хорошо развита и постоянно совершенствуется. Измерение баллистической проводимости индивидуальных нанотрубок и создание устройств на их основе постепенно становится рутинной процедурой. Кроме того, нанотрубки служат структурными элементами или прекурсорами для более сложных систем – различных композитов, колонного графена, углеродных пиподов и др.

Как и для многих других материалов, именно дефекты определяют реально наблюдаемые свойства нанотрубок. В рамках настоящей работы мы показали, как распространенные функциональные группы и обычные для УНТ дефекты понижают их баллистическую проводимость. В частности, баллистическая проводимость кресельных нанотрубок с индексом хиральности  $n = 4, 5, 6$  соответствует приблизительно  $2G_0$ . Обнаруженная разница во влиянии различных неоднородностей на проводимость может послужить основой для селективности сенсоров на основе УНТ, которая сопровождается двумя противоположными процессами, а именно увеличением числа рассеивающих центров, снижающих проводимость нанотрубки, и структурной релаксации, приводящей к усилению проводящих свойств.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00154; <https://rscf.ru/project/22-23-00154>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iijima S.* // Nature. 1991. V. 354. P. 56; <https://doi.org/10.1038/354056a0>
2. *Rahman G., Najaf Z., Mehmood A. et al.* // C. 2019. V. 5. № 3. P. 3; <https://doi.org/10.3390/c5010003>
3. *Li M., Liu X., Zhao X. et al.* // Single-Walled Carbon Nanotubes / Eds. Li Y., Maruyama S. Springer Intern. Publ., 2019. P. 25; [https://doi.org/10.1007/978-3-030-12700-8\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-12700-8_2)
4. *Guo T., Nikolaev P., Rinzler A.G. et al.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 10694; <https://doi.org/10.1021/j100027a002>
5. *Guo T., Nikolaev P., Thess A. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 243. P. 49; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00825-O](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00825-O)
6. *Kosakovskaya Z.Y., Chernozatonskii L.A., Fedorov E.F.* // Pri'sma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1992. V. 56. P. 26.

7. *Journet C., Bernier P.* // Appl. Phys. A. 1998. V. 67. P. 1; <https://doi.org/10.1007/s003390050731>
8. *Mintmire J.W., Dunlap B.I., White C.T.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 631; <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.631>
9. *Tans S.J., Devoret M.H., Dai H. et al.* // Nature. 1997. V. 386. P. 474; <https://doi.org/10.1038/386474a0>
10. *Hamada N., Sawada S., Oshiyama A.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 1579; <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1579>
11. *Wilder J.W.G., Venema L.C., Rinzler A.G. et al.* // Nature. 1998. V. 391. P. 59; <https://doi.org/10.1038/34139>
12. *Min-Feng Y., Oleg L., J. D.M. et al.* // Science. 2000. V. 287. P. 637; <https://doi.org/10.1126/science.287.5453.637>
13. *Baimova J.A., Fan Q., Zeng L. et al.* // J. Nanomater. 2015. V. 2015. P. 186231; <https://doi.org/10.1155/2015/186231>
14. *Annin B.D., Baimova Y.A., Mulyukov R.R.* // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 2020. V. 61. P. 834; <https://doi.org/10.1134/S0021894420050193>
15. *Berber S., Kwon Y.-K., Tománek D.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 4613; <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.4613>
16. *Kochaev A.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 155428; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.155428>
17. *Kim P., Shi L., Majumdar A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P. 215502; <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.215502>
18. *Kochaev A., Katin K., Maslov M.* // Comput. Condens. Matter. 2019. V. 18. P. e00350; <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00350>
19. *Ashraf M.A., Liu Z., Najafi M.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. № 2. P. 217; <https://doi.org/10.1134/S1990793120020189>
20. *Дышин А.А., Кузьмиков М.С., Алешонкова А.А. и др.* // Сверхкрит. флюиды: теория и практика. 2021. Т. 16. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S1990793121080030>
21. *Zuev Y.I., Vorobei A.M., Parenago O.O.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. № 7. P. 1107; <https://doi.org/10.1134/S1990793121070174>
22. *Vorobei A.M., Zuev Y.I., Dyshin A.A. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. № 8. P. 1314; <https://doi.org/10.1134/S1990793121080169>
23. *Bianco A., Kostarelos K., Partidos C.D. et al.* // Chem. Commun. 2005. P. 571; <https://doi.org/10.1039/B410943K>
24. *Balasubramanian K., Burghard M.* // Small. 2005. V. 1. P. 180; <https://doi.org/10.1002/sml.200400118>
25. *Harrison B.S., Atala A.* // Biomaterials. 2007. V. 28. P. 344; <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.07.044>
26. *de las Casas C., Li W.* // J. Power Sources. 2012. V. 208. P. 74; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.013>
27. *Jeong H.Y., Lee D.-S., Choi H.K. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 213105; <https://doi.org/10.1063/1.3432446>
28. *Leghrib R., Pavelko R., Felten A. et al.* // Sens. Actuators, B. 2010. V. 145. P. 411; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.12.044>
29. *Kumar S., Pavelyev V., Mishra P. et al.* // Sens. Actuators, A. 2018. V. 283. P. 174; <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.09.061>
30. *Doshi M., Fahrenthold E.P.* // Surf. Sci. 2022. V. 717. P. 121998; <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121998>
31. *Eskandari P., Abousalman-Rezyani Z., Roghani-Mamqaani H. et al.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2021. V. 294. P. 102471; <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102471>
32. *Guo C., Wang Y., Wang F. et al.* // Nanomater. 2021. V. 11. № 9. 2353; <https://doi.org/10.3390/nano11092353>
33. *da Silva Alves D.C., Healy B., Pinto L.A. de A. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. № 3. 594; <https://doi.org/10.3390/molecules26030594>
34. *Hu J., Yu J., Li Y. et al.* // Nanomater. 2020. V. 10. № 4. 664; <https://doi.org/10.3390/nano10040664>
35. *Jones R.S., Kim B., Han J.-W. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. P. 9356; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11451>
36. *Chang X., Chen L., Chen J. et al.* // Adv. Compos. Hybrid Mater. 2021. V. 4. P. 435; <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00292-3>
37. *Ridhi R., Chouksey A., Gautam S. et al.* // Sensors Actuators, B. 2021. V. 334. P. 129658; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129658>
38. *Jian J., Guo X., Lin L. et al.* // Ibid. 2013. V. 178. P. 279; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.085>
39. *Mann D., Javey A., Kong J. et al.* // Nano Lett. 2003. V. 3. P. 1541; <https://doi.org/10.1021/nl034700o>
40. *Cui K., Kumamoto A., Xiang R. et al.* // Nanoscale. 2016. V. 8. P. 1608; <https://doi.org/10.1039/C5NR06007A>
41. *Hong B.H., Small J.P., Purewal M.S. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2005. V. 102. P. 14155 LP; <https://doi.org/10.1073/pnas.0505219102>
42. *Nanotube Modeler*; <http://jcrystal.com/products/wincnt/>
43. *Катин К.П., Маслов М.М.* // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 10. С. 41; <https://doi.org/10.1134/S1990793111090181>
44. *Maslov M., Podlivaev A., Katin K.* // Mol. Simul. 2016. V. 42. P. 305; <https://doi.org/10.1080/08927022.2015.1044453>
45. *Katin K.P., Grishakov K.S., Podlivaev A.I. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2020. V. 16. P. 2065; <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b01229>
46. *Markussen T., Rurali R., Brandbyge M. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 245313; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.245313>
47. *Prudkovskiy V., Berd M., Pavlenko E. et al.* // Carbon. 2013. V. 57. P. 498; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.027>

48. *Grishakov K.S., Katin K.P., Maslov M.M.* // Adv. Phys. Chem. 2016. V. 2016. P. 1862959; <https://doi.org/10.1155/2016/1862959>
49. *Podlivaev A.I., Openov L.A.* // Semiconductors. 2017. V. 51. P. 636; <https://doi.org/10.1134/S1063782617050219>
50. *Podlivaev A.I., Openov L.A.* // Phys. Solid State. 2015. V. 57. P. 2562; <https://doi.org/10.1134/S1063783415120276>
51. *Katin K.P., Maslov M.M.* // J. Phys. Chem. Solids. 2017. V. 108. P. 82; <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.04.020>
52. *Katin K.P., Shostachenko S.A., Avkhadieva A.I. et al.* // Adv. Phys. Chem. 2015. V. 2015. P. 506894; <https://doi.org/10.1155/2015/506894>
53. *Büttiker M.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 1761; <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.1761>
54. *Landauer R.* // Philos. Mag. A J. Theor. Exp. Appl. Phys. 1970. V. 21. P. 863; <https://doi.org/10.1080/14786437008238472>
55. *Büttiker M., Imry Y., Landauer R. et al.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 6207; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.6207>
56. *Fisher D.S., Lee P.A.* // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. P. 6851; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.6851>
57. *Katin K.P., Maslov M.M.* // Adv. Condens. Matter Phys. 2015. V. 2015. P. 754873; <https://doi.org/10.1155/2015/754873>
58. *Slepchenkov M.M., Shmygin D.S., Zhang G. et al.* // Carbon. 2020. V. 165. P. 139; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.04.069>
59. *Glukhova O.E., Shmygin D.S.* // J. Nanotechnol. 2018. V. 9. P. 1254; <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.117>
60. *Sancho M.P.L., Sancho J.M.L., Rubio J.* // J. Phys. F Met. Phys. 1984. V. 14. P. 1205; <https://doi.org/10.1088/0305-4608/14/5/016>
61. *Nardelli M.B.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 7828; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.7828>
62. *Sancho M.P.L., Sancho J.M.L., Sancho J.M.L. et al.* // J. Phys. F Met. Phys. 1985. V. 15. P. 851; <https://doi.org/10.1088/0305-4608/15/4/009>
63. *White C.T., Todorov T.N.* // Nature. 1998. V. 393. P. 240; <https://doi.org/10.1038/30420>
64. *Salem M.A., Katin K.P., Kaya S. et al.* // Physica. E. 2020. V. 124. P. 114319; <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114319>
65. *Katin K.P., Maslov M.M.* // Ibid. 2018. V. 96. P. 6; <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.09.021>
66. *Goler S., Coletti C., Tozzini V. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 11506; <https://doi.org/10.1021/jp4017536>