

Том 44, номер 1

Январь 2025



# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

Том 44, номер 1, 2025

---

## Элементарные физико-химические процессы

Галашев А.Е.

Образование ионных сеток в расплавленных солевых смесях. Компьютерный эксперимент 3

---

## Строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия

Боднева В.Л., Ветчинкин А.С., Лидский Б.В., Лундин А.А., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А., Шушин А.И.

Кинетика разрастания корреляций в многоквантовой спектроскопии ЯМР 16

---

## Влияние внешних факторов на физико-химические превращения

Авдеев Я.Г., Ненашева Т.А., Лучкин А.Ю., Панова А.В., Маршаков А.И., Кузнецов Ю.И.

Кинетика реакции выделения водорода на стали в солянокислом растворе, содержащем ингибиторы коррозии 26

---

## Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Шушин А.И.

Квазистационарное приближение для анализа геминальной и бимолекулярной стадий распада синглетного экситона на пару триплетов в молекулярных полупроводниках 36

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

Квантовохимическое моделирование реакций в системе наночастицы золота — кислород — водород 44

---

## Горение, взрыв и ударные волны

Кочетов Н.А.

Влияние содержания металлической связки и механической активации на горение в системе  $(\text{Ti} + 2\text{B}) + (\text{Ti} + \text{C}) + x(\text{Fe} + \text{Co} + \text{Cr} + \text{Ni} + \text{Al})$  52

Глотов О.Г., Белоусова Н.С.

Влияние добавок-модификаторов на характеристики горения модельных смесевых алюминизированных топлив 63

---

## **Электрические и магнитные свойства материалов**

**Муллахметов И.Р., Саенко В.С., Тютнев А.П., Пожидаев Е.Д.**

Особенности интерпретации радиационно-импульсной электропроводности полимеров при низкой температуре

77

**Симбирцева Г.В., Бабенко С.Д.**

Диэлектрические характеристики пленок поливинилового спирта

84

---

## **Химическая физика наноматериалов**

**Иким М.И., Ерофеева А.Р., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф.,**

**Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.**

Структура, проводимость и сенсорные свойства композитов  $\text{NiO-In}_2\text{O}_3$ , синтезированных разными методами

90

---

## **Реакции на поверхности**

**Ерина Н.А.**

Исследование внутренней структуры и локальных упругих свойств волоса человека методом атомно-силовой микроскопии

96

---

УДК 53.043:544.64

## ОБРАЗОВАНИЕ ИОННЫХ СЕТОК В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЯХ. КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2025 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 имени первого президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 08.02.2024

После доработки 29.02.2024

Принята в печать 20.03.2024

Расплавленные соли используются как теплопроводящие среды в жидко-солевых реакторах и в солнечных установках. Знание теплопроводности расплавленной соли необходимо для безопасной эксплуатации этих агрегатов. Вычислительные методы являются альтернативой труднодоступному экспериментальному пути определения теплопроводности. В настоящей работе методом равновесной молекулярной динамики рассчитана температурная зависимость теплопроводности расплавленной соли FLiNaK, а также этого солевого расплава с растворенным в нем NdF<sub>3</sub>. Температурное поведение теплопроводности, а также ее изменение после растворения NdF<sub>3</sub> во FLiNaK объясняется на основе определения динамической сети ионных связей, существующей в модели солевых расплавов. Установлены сети ионных связей с верхним пределом межионного расстояния, равным 0.2 нм для обоих типов солевых расплавов, и с пределом в 0.27 нм для связанной сети Nd–F в расплаве, содержащем NdF<sub>3</sub>. Эти сети связей со временем появляются в разных частях системы и могут полностью исчезать. Общая численность узлов динамических сетей, определенная за время корреляции тепловых потоков, имеет влияние на значение теплопроводности моделируемой системы. Новый метод интерпретации температурного поведения теплопроводности расплавленной соли в компьютерной модели может быть использован для прогнозирования процесса растворения в солевых расплавах фторидов различных лантаноидов и актиноидов.

**Ключевые слова:** динамическая ионная связь, молекулярная динамика, расплавленная соль, теплопроводность, фонон, фторид.

**DOI:** 10.31857/S0207401X25010017

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к расплавленным фторидным солям во многом продиктован их использованием в жидко-солевых реакторах (ЖСР) [1, 2]. Причем в зависимости от типа реактора жидкая фторидная соль может выступать как в роли теплоносителя, так и одновременно быть растворителем ядерного топлива. Такое применение фторидных солей связано с их стабильностью при облучении, минимальным “паразитным” поглощением нейтронов и относительно низкой температурой плавления. Высокотемпературная расплавленная соль действует как аккумулятор тепла и используется в качестве теплоносителя на солнечных тепловых электростанциях, дающих бесперебойное электроснабжение в часы пик [3]. За счет высокой

активности фтора низкомолекулярные фторполимеры при пиролитической переработке способны формировать новые аналоги [4].

При переработке отработанного ядерного топлива (ОЯТ) ставится цель извлечь и отделить друг от друга все полезные элементы, в том числе редкоземельные, а также минимизировать радиоактивные отходы. Редкоземельные элементы практически значимы. Они используются при создании волоконной оптики, электронно-лучевых трубок и жидкокристаллических дисплеев [5]. Редкоземельные элементы имеют свойства, схожие со свойствами актиноидов. Редкоземельный элемент неодим (Nd) входит в состав ОЯТ. Элемент Nd нерадиоактивен, он может служить в качестве имитатора актиноида в модельных



экспериментах по переработке ядерного топлива.

Расплавленные соли представляют собой небезопасную коррозионную среду. Этим продиктована необходимость знания их теплофизических свойств, ключевым среди которых является теплопроводность [6, 7]. Погрешность определения экспериментальных данных по теплопроводности высока, а точность расчетных данных подвергается сомнению [8, 9]. Согласно традиционным представлениям, теплопроводность должна быть обратно пропорциональна расстоянию между атомами [10]. Фторидные расплавленные соли имеют положительный коэффициент теплового расширения [11]. С ростом температуры межатомные расстояния во фторидном солевом расплаве увеличиваются. Поэтому его теплопроводность должна уменьшаться. Однако многие экспериментальные данные указывают на увеличение теплопроводности этих систем с ростом температуры [12, 13].

Есть мнение, что нестандартное поведение теплопроводности при росте температуры системы связано с пренебрежением вкладов, обусловленных излучением и конвекцией. Это подкрепляется данными для однокомпонентных хлоридных солей, полученными методом вынужденного рэлеевского рассеяния [14]. Данные рассеяния демонстрируют отрицательный температурный ход теплопроводности соли. Однако тот же самый метод, примененный к фторидной соли (FLiNaK), указывает на небольшой, но слегка положительный температурный ход [15]. Такие исследования были выполнены для расплава соли FLiNaK эвтектического состава: LiF/NaF/KF в соотношении 46.5/11.5/42 мольн.%. Измерения проводятся на слишком коротких временных интервалах (мкс) и расстояниях (мкм), чтобы конвекция могла играть роль в теплопередаче. Радиационный вклад при этом методе измерения теплопроводности также невелик. Таким образом, до сих пор явлению увеличения теплопроводности фторидного солевого расплава с ростом температуры не было дано сколько-нибудь разумного объяснения.

Термин “фонон” или квант энергии упругих колебаний среды до определенного времени трактовался как согласованное колебательное движение атомов твердого тела. Однако постепенно этот термин был распространен на жидкое состояние.

В простой жидкости коллективные возбуждения акустического типа с короткими волнами были обнаружены в жидком рубидии [16]. Они появляются из-за вязкоупругой реакции жидкости. В многокомпонентных жидкостях, содержащих заряды обоих знаков, экспериментально обнаружены коллективные возбуждения как акустического, так и оптического типа [17]. Появление последних может быть вызвано колебательным процессом взаимной диффузии ионов.

Можно привести некоторые экспериментальные и теоретические факты, подтверждающие существование фононов в расплавах галогенидов щелочных металлов. Исследование фононной динамики расплавленного NaI методом неупругого рентгеновского рассеяния показало возможность распространения быстрой звуковой моды, примерно на 45% превышающей скорость распространения звука в ультразвуковом диапазоне [18]. Оптические фононоподобные возбуждения были найдены расчетным путем в расплавленном NaCl [19]. Авторы полагают, что подобные возбуждения могут быть связаны с быстрыми флуктуациями концентрации массы (заряда в NaCl). Наличие взаимной зависимости у источников волн приводит к совместной генерации волн различной природы [20].

Цель настоящей работы — разработка метода предсказания поведения температурного поведения теплопроводности чистого расплавленного FLiNaK, а также этой солевой смеси с растворенным в ней трифторидом неодима ( $\text{NdF}_3$ ), мольная концентрация которого составляла 15 мольн. %.

## 2. КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование выполнялось с использованием модели расплавленной солевой смеси FLiNaK, содержащей 20000 частиц. Состав солевой смеси LiF–NaF–KF определялся как 46.5/11.5/42 мольн.%, т.е. соответствовал эвтектическому составу FLiNaK. Таким образом, модель состояла из 9300 ионов компонента LiF, 2300 ионов компонента NaF и 8400 ионов компонента KF. Интегрирование уравнений движения выполнялось с временным шагом 0.1 фс. В расчетах были задействованы термостат и баростат Нозе–Гувера.

Взаимодействие между ионами в расплавленной солевой смеси FLiNaK определялось с ис-

Таблица 1. Параметры потенциала Борна–Хэггинса–Мейера для компонентов расплавленной соли FLiNaK [26]

Ионная пара	$A$ , эВ	$\sigma$ , Å	$\rho$ , Å	$C_{ij}$ , эВ·Å <sup>6</sup>	$D_{ij}$ , эВ·Å <sup>8</sup>
F <sup>-</sup> –F <sup>-</sup>	0.15795	2.358	0.330	10.31	12.26
F <sup>-</sup> –Li <sup>+</sup>	0.29007	1.995	0.299	0.449	0.374
F <sup>-</sup> –Na <sup>+</sup>	0.21096	2.349	0.330	2.8	2.37
F <sup>-</sup> –K <sup>+</sup>	0.21096	2.642	0.338	12.17	13.107
Li <sup>+</sup> –Li <sup>+</sup>	0.42192	1.632	0.299	0.0455	0.0187
Li <sup>+</sup> –Na <sup>+</sup>	0.29007	1.986	0.3145	0.54	0.25885
Li <sup>+</sup> –K <sup>+</sup>	0.29007	2.279	0.2855	7.6	7.49
Na <sup>+</sup> –Na <sup>+</sup>	0.2637	2.340	0.330	1.04	0.499
Na <sup>+</sup> –K <sup>+</sup>	0.2637	2.633	0.334	8.1	7.7345
K <sup>+</sup> –K <sup>+</sup>	0.2637	2.926	0.338	15.16	14.97

пользованием потенциала Борна–Хэггинса–Мейера [21]. Это означает, что расплавленный FLiNaK моделировался как система точечных зарядов в среде с единичной диэлектрической проницаемостью, т.е. эффекты поляризуемости не учитывались. Основой представления потенциала является модель твердой сферы Борна. Полная энергия, описывающая взаимодействие между ионами в форме Фуми–Този [22], представляется в виде

$$U_{ij}^{tot}(r) = U_{ij}^{rep}(r) + U_{ij}^{disp}(r) + U_{ij}^{q-q}(r).$$

Вклад  $U_{ij}^{rep}$ , описывающий короткодействующее отталкивание, характеризует “перекрывающиеся” силы, возникающие между ионами. Форму отталкивающего взаимодействия предложили Хэггинс и Майер [21]:

$$U_{ij}^{rep}(r) = A \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho}\right) \equiv A \exp\left(\frac{\sigma - r}{\rho}\right).$$

Здесь параметр  $A$  для ионов, входящих в расплав FLiNaK, определялся по параметрам Полинга [23], а для описания взаимодействия неодима с FLiNaK значение  $A$  было установлено путем квантовомеханического расчета [24]. Параметры  $\sigma_i$  и  $\sigma_j$  определяются как “базовые радиусы” для ионов  $i$  и  $j$ ;  $\rho$  – “параметр жесткости”, характеризующий конкретную соль.

Дисперсионные силы типа Ван-дер-Ваальса записываются как

$$U_{ij}^{disp}(r) = -\frac{C_{ij}}{r^6} + \frac{D_{ij}}{r^8},$$

где  $C_{ij}$  и  $D_{ij}$  – коэффициенты соответственно диполь-дипольной и диполь-квадрупольной дис-

персии, полученные Майером из квантовомеханических расчетов на основе экспериментальных данных по поглощению ультрафиолета; было показано, что взаимодействия более высокого порядка пренебрежимо малы [25].

Последний вклад определяется парным кулоновским взаимодействием:

$$U_{ij}^{q-q}(r) = \frac{q_i q_j}{r},$$

где  $q_i$  и  $q_j$  – заряды ионов.

Параметры потенциала Борна–Хэггинса–Мейера для компонентов расплавленной соли FLiNaK показаны в табл. 1 [26]. Параметры взаимодействия ионов расплава FLiNaK с добавкой NdF<sub>3</sub> определялись в отдельных расчетах с применением теории функционала плотности (DFT) [24]. Эти данные приведены в табл. 2. Дисперсионное взаимодействие в этом случае отсутствовало, т.е. полагалось, что  $C_{ij}=0$  и  $D_{ij}=0$ .

При использовании периодических граничных условий (ПГУ) кулоновские взаимодействия между ионами рассчитывалось с использованием метода PPPM (Particle-Particle Particle-Mesh) [27]. Данные, полученные в МД-расчетах, в которых используются ПГУ, могут быть распространены на случай ограничения основной МД ячейки атомно гладкими металлическими стенками, на которых энергетическая стабильность осажденного атома не зависит от места адсорбции [28]. Как и при выполнении работы [24], моделирование включало два этапа. Сначала осуществлялось плавление кристаллов LiF, NaF, KF, NdF<sub>3</sub> в NVT-ансамбле. При этом система перегревалась до 3000 К, и в течение 0.5 нс было достигнуто

Таблица 2. Параметры взаимодействия  $\text{Nd}^{3+}$  с компонентами расплавленной соли  $\text{FLiNaK}$

Ионная пара	$A$ , эВ	$\rho$ , Å	$\sigma$ , Å
$\text{Nd}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$	0.723	0.117	1.96
$\text{Nd}^{3+} - \text{F}^-$	1.634	0.3328	2.31
$\text{Nd}^{3+} - \text{Li}^+$	0.012	0.110	1.74
$\text{Nd}^{3+} - \text{Na}^+$	0.028	0.121	2.00
$\text{Nd}^{3+} - \text{K}^+$	0.032	0.146	2.36

хорошее перемешивание в равновесном расплаве. На втором этапе (в условиях ансамблей NPT и NVE) осуществлялись доведение системы до экспериментального значения плотности, геометрическая оптимизация, релаксация и расчет физико-химических свойств. По прошествии 2.5 нс, когда система достигала равновесия, переходили к расчету теплопроводности ( $\lambda$ ). На рис. 1 показана система  $\text{FLiNaK} + 15$  мольн.%  $\text{NdF}_3$  до плавления (слева) и по окончании получения равновесного расплава при  $T = 1020$  К (справа).

Будем устанавливать категориальные коллективные колебания в модели, исходя из состава солевого расплава. Это связано с тем, что ионы, имеющие одинаковый электрический заряд, но различающиеся размером и массой, по-разному ведут себя в расплавленной соли. За содержанием связей в системе следила специальная, написанная нами программа, с помощью которой можно было определить, какие ионы и в каком количестве образуют связную сеть с определенным размером длины связи. В первую очередь при исследовании систем  $\text{FLiNaK}$  и  $\text{FLiNaK} + \text{NdF}_3$  нас интересовало количество связей  $\text{Li}^+$  с  $\text{F}^-$ . Это

связано с тем, что ионы  $\text{Li}^+$  являются самыми представительными среди положительных ионов в этих системах. Кроме того, это самые динамичные ионы, которые резче всех других положительных ионов реагируют на изменение внешних условий, т.е. температуры и плотности. Наконец, эти ионы формируют с ионами  $\text{F}^-$  самые тесные мгновенные связи, характеризующиеся наименьшей длиной. По данным работы [29], химическая ковалентная связь между парами атомов  $\text{Li}-\text{F}$  и  $\text{Nd}-\text{F}$  образуется при их сближении на расстояниях 0.185 и 0.258 соответственно. Программа определения связности ионов в системе анализировала координаты всех ионов системы, записанные через одинаковые промежутки времени (5 пс). С помощью этой программы было установлено, что при всех рассмотренных температурах и плотностях связи с длиной, не большей чем 0.2 нм устанавливаются почти исключительно между ионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{F}^-$ . На долю всех других положительных ионов приходилось меньше 0.1% таких связей с ионами  $\text{F}^-$ . Таким образом, величина порогового расстояния, равная 0.2 нм, служила основным параметром связности в моделях исследуемых солевых расплавов. Вследствие большого заряда ионы  $\text{Nd}^{3+}$  значительно сильнее притягивают к себе ионы  $\text{F}^-$ , чем одновалентные ионы. Поэтому, когда исследовалась система с растворенным  $\text{NdF}_3$ , обращалось также внимание на образование сети связей, состоящей из ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{F}^-$ . В этом случае пороговым значением для образования связи служила величина, равная 0.27 нм. Оба пороговых расстояния (0.20 и 0.27 нм) попадают в диапазон между первыми максимумом

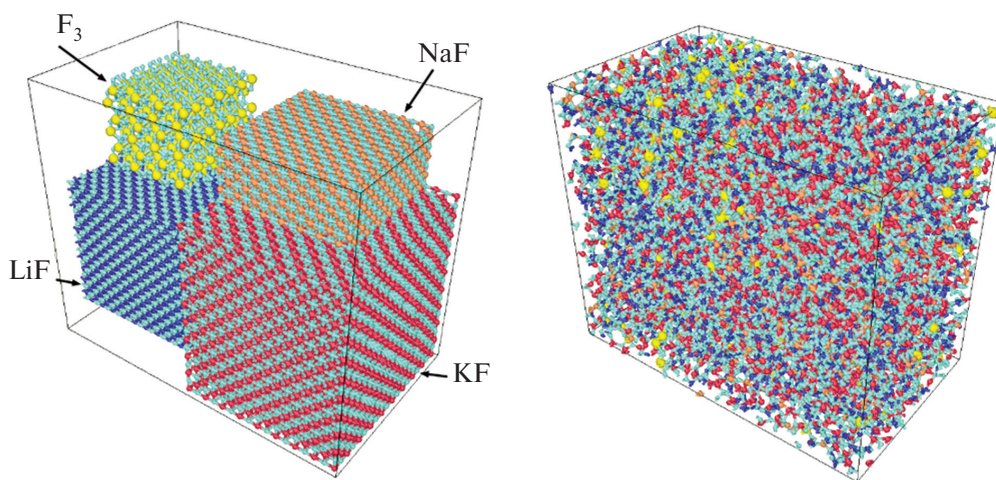


Рис. 1. Общий вид системы  $\text{FLiNaK} + 15$  мольн.%  $\text{NdF}_3$  перед МД-расчетом ( $t = 0$  с, на рисунке слева) и в конце расчета, когда был получен расплав при  $T = 1020$  К ( $t = 2.5$  нс, на рисунке справа).



и минимумом соответствующей парциальной функции радиального распределения. Минимальное расстояние между ионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{F}^-$  в расплавленном  $\text{FLiNaK}$  и этой соли, содержащей трифторид неодима при различных температурах, составляло  $\sim 0.14\text{--}0.17$  нм, а между ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{F}^-$  оно составляло  $0.203\text{--}0.207$  нм.

Принцип работы программы связности основан на выборе расстояний между всеми (или какими-то определенными) положительными и всеми отрицательными ионами системы, которые удовлетворяют условию связности. При сохранении списка таких расстояний одновременно сохранялись номера ионов, между которыми устанавливались эти малые расстояния. После полной такой обработки всей конфигурации на основе сохраненных номеров отобранных ионов проводился анализ связности выбранных заряженных частиц. Необходимым условием для получения связной структуры, т.е. сети, было наличие у каждого отобранного иона не менее двух связей (ближних соседей). Другими словами, номер каждого связанного иона должен был появляться в списке номеров не менее двух раз. Таким образом, на выходе мы имели координаты и номера ионов, образующих связанную сеть. Теперь, чтобы установить номера и количество разных ионов, образующих сеть, достаточно было выполнить еще одно сокращение списка ионов так, чтобы в нем каждый из образующих сеть ионов появлялся один раз. В результате мы получали номера, а следовательно, и координаты ионов, образующих сеть связей. Кроме того, были определены минимальное и максимальное расстояния в полученной сети связей. Количество ионов (как положительных, так и отрицательных), формирующих связанную сеть, наглядно представлять в относительных единицах или процентах по отношению к полному числу ионов в системе. В дальнейшем будут рассматриваться два типа динамических категориальных связей, длины которых не превышают  $0.2$  и  $0.27$  нм. Первые в основном относятся к ионной паре  $\text{Li}^+\text{--F}^-$ , а вторые — к паре  $\text{Nd}^{3+}\text{--F}^-$ .

Теплопроводность предварительно уравновешенных структур рассчитывалась в соответствии с формализмом Грина—Кубо [30]:

$$\lambda_\alpha = \frac{1}{k_B VT^2} \int_0^\infty \langle S_\alpha(t) S_\alpha(0) \rangle dt,$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $t$  — время,  $T$  и  $V$  — температура и объем системы, а  $\langle S_\alpha(t) S_\alpha(0) \rangle$  — текущая автокорреляционная функция  $\alpha$ -компоненты теплоты. Полное время корреляции составляло  $50$  пс, а моделирование продолжалось в течение  $2.1$  нс.

Каждая из компонент  $\alpha = x, y, z$  теплового потока определялась согласно выражению

$$S = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[ m_i v_i^2 + \sum_{j \neq i}^N u(r_{ij}) \right] v_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N (r_{ij} F_{ij}) v_i,$$

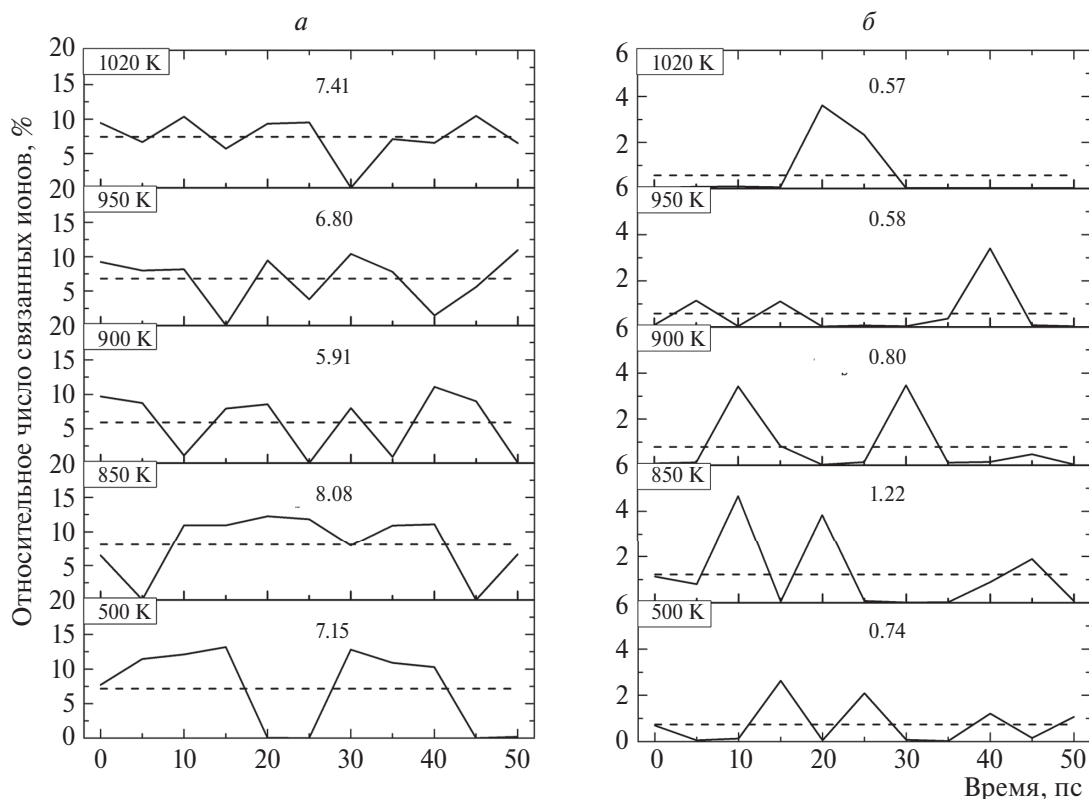
где  $m_i$  и  $v_i$  — масса и скорость иона  $i$ ;  $u(r_{ij})$  — вклад в потенциальную энергию от взаимодействия ионов  $i$  и  $j$ , а  $r_{ij}$  — расстояние между этими ионами; сила взаимодействия между ионами  $i$  и  $j$  обозначена как  $F_{ij}$ ;  $N$  — число ионов в системе.

Здесь первое слагаемое отражает поток полной энергии, второе слагаемое — поток, связанный с силами, действующими между атомами. Значение  $\lambda$  определялось как среднее арифметическое для трех ее компонент:  $\lambda_x$ ,  $\lambda_y$  и  $\lambda_z$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Распределение по количеству узлов сети связей в течение времени корреляции при расчете теплопроводности системы  $\text{FLiNaK} + 15$  мольн.%  $\text{NdF}_3$  показано на рис. 2. Рисунок 2а показывает количество узлов, образованных ионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{F}^-$  в сети, в то время как рис. 2б — число узлов в сети, сформированной ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{F}^-$ . В обоих случаях число узлов сетки представлено в процентном отношении к полному числу ионов во всей системе. Из этого рисунка видно, что те и другие сети тесно связанных ионов могут появляться и исчезать в ходе эволюции системы. Число ионов  $\text{Li}^+$  в системе более чем в 5 раз превосходит количество ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . Поэтому сети, образованные с участием ионов  $\text{Li}^+$  более представительны. Можно отметить, что среднее число узлов в  $\text{Nd}\text{--F}$ -сети уменьшается с ростом температуры, начиная с  $T = 850$  К. Однако такая закономерность не прослеживается в случае  $\text{Li}\text{--F}$ -сети.

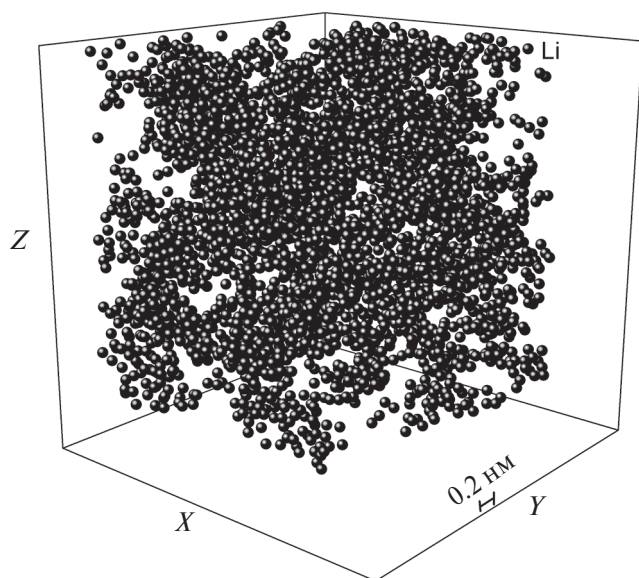
Ионы  $\text{Li}^+$  заполняют весь объем МД-ячейки, отражающей систему  $\text{FLiNaK} + 15$  мольн.%  $\text{NdF}_3$  (рис. 3). Однако нельзя сказать, что их распределение по объему ячейки является однородным. Периферия ячейки менее заселена ионами  $\text{Li}^+$ , чем ее центр. Возможно, это связано со спецификой выполнения периодических граничных



**Рис. 2.** Относительное количество взаимосвязанных положительных и отрицательных ионов в системе  $\text{FLiNaK} + 15$  молн.%  $\text{NdF}_3$ , образующих связи  $\text{Li}^+-\text{F}^-$ , длина которых не превышает 0.2 нм (а) и связи  $\text{Nd}^{3+}-\text{F}^-$  с длиной  $\leq 0.27$  (б); штриховые линии и цифры у кривых показывают средние значения числа связанных ионов  $N_b$ .

условий в неупорядоченной многокомпонентной ионной системе.

На рис. 4 представлена наибольшая из наблюдаемых ионная  $\text{Li}-\text{F}$ -сеть в системе с  $\text{NdF}_3$ . Следует отметить, что в целом флуктуирующие во



**Рис. 3.** Размещение ионов  $\text{Li}^+$  в системе  $\text{FLiNaK} + 15$  молн.%  $\text{NdF}_3$  (800 K) в конце расчета.

времени  $\text{Li}-\text{F}$ -сети в системе, содержащей включение  $\text{NdF}_3$ , более представительны, чем сети в чистом  $\text{FLiNaK}$  при аналогичных внешних условиях. Значит разбавление солевого расплава путем введения значительно более тяжелых трехвалентных ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , а также внесения дисбаланса между числом положительных и отрицательных ионов в исследуемую систему (при соблюдении равенства общих зарядов между теми и другими ионами) способствует сближению ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{F}^-$  и их объединению в единую сеть с размером звена сети  $\leq 0.2$  нм.

Тяжелые ионы  $\text{Nd}^{3+}$  распределены по объему МД неравномерно (рис. 5). Эта неравномерность может быть обусловлена рядом факторов: формой используемых потенциалов взаимодействия, пренебрежением влияния поляризуемости на взаимодействие ионов, влиянием периодических граничных условий и др. Однако не исключено, что такая неоднородность будет встречаться и в реальных системах расплавленных солей в силу некоторых других причин, например недостаточно эффективного перемешивания. Трехвалентные ионы  $\text{Nd}^{3+}$  склонны удерживать возле себя ионы

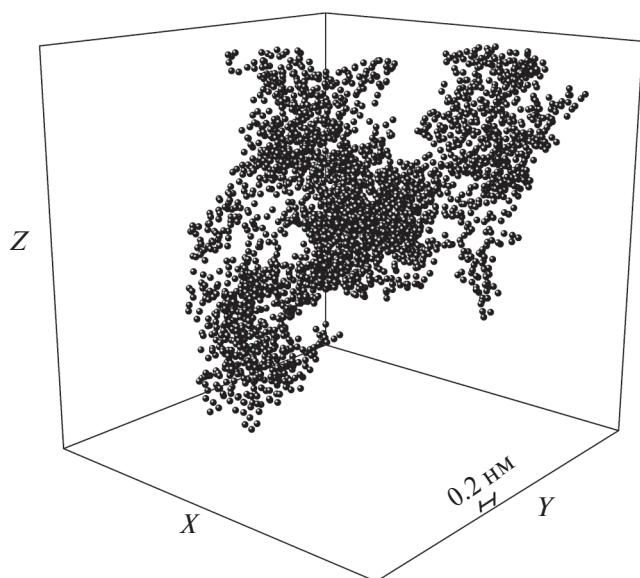


Рис. 4. Узлы наибольшей сетки связей с длинами связей не более 0.2 нм между положительными и отрицательными ионами в системе FLiNaK + 15 мольн.%  $\text{NdF}_3$  при температуре 800 К.

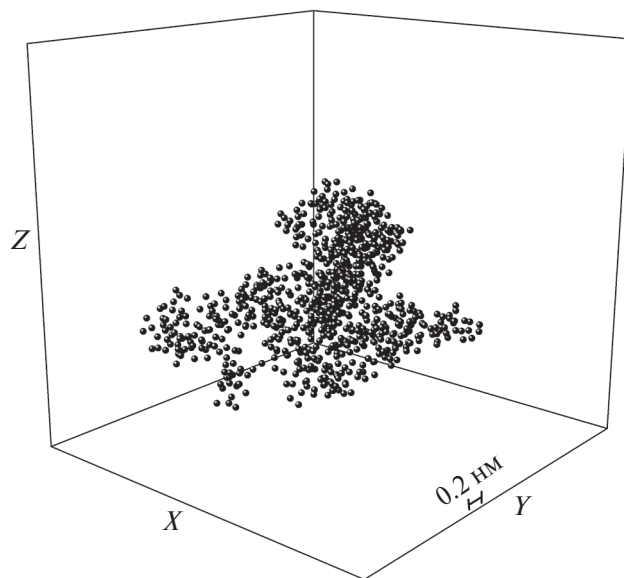


Рис. 6. Узлы сетки связей между ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{F}^-$  в системе FLiNaK + 15 мольн.%  $\text{NdF}_3$  с длинами связей не более 0.27 нм в конце расчета при температуре 1020 К.

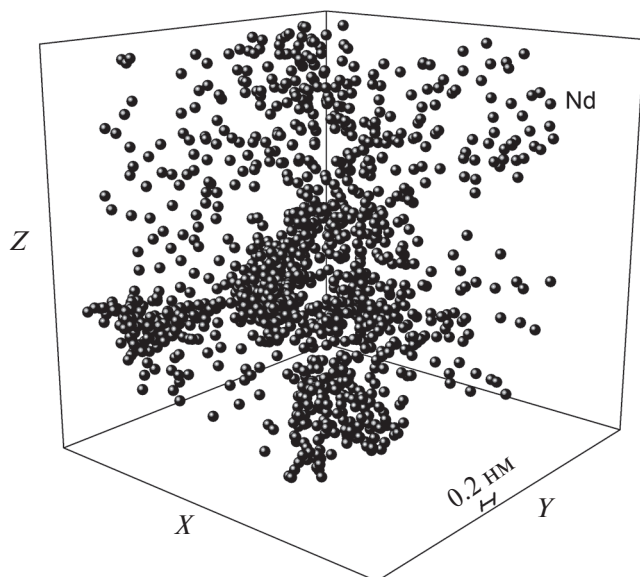
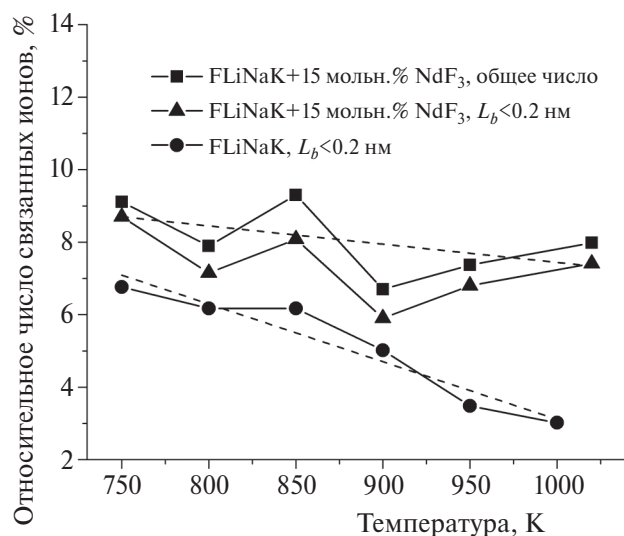


Рис. 5. Размещение ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в системе FLiNaK + 15 мольн.%  $\text{NdF}_3$  в конце расчета при температуре 1020 К.

$\text{F}^-$ . В силу малой подвижности ионов  $\text{Nd}^{3+}$  картина их распределения по МД ячейке мало меняется с ростом температуры. В этом случае температурные изменения морфологии Nd–F-сети происходят в основном благодаря значительно более подвижным ионам  $\text{F}^-$ . Сеть Nd–F, полученная при температуре 1020 К, выглядит как скопление неправильной формы (рис. 6). При всех рассмотренных температурах размер Nd–F-сетей уступает размеру Li–F-сетей. Однако их

появление также должно оказывать влияние на значение коэффициента теплопроводности солевой смеси.

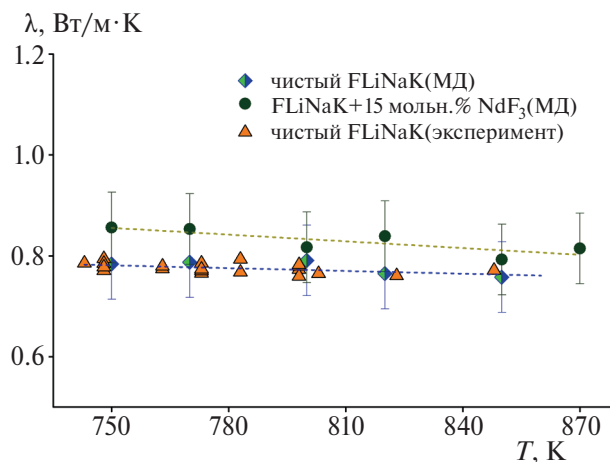
Среднее число ионов, образующих временную сеть связей в системах расплавленных солей FLiNaK и FLiNaK + 15 мольн.%  $\text{NdF}_3$ , в зависимости от температуры показано на рис. 7. Как видно из рисунка, среднее число ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{F}^-$ , создающих сеть в системе, содержащей ионы  $\text{Nd}^{3+}$ , при всех рассмотренных температурах превосходит аналогичную характеристику для таких же ионов в системе FLiNaK. Создающие свою сеть ионы  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{F}^-$  увеличивают совокупность ионов, производящих временные ионные сети, доводя их среднее число в температурном диапазоне  $750 \leq T \leq 1020$  К до 8.05% от общего числа ионов в системе. В чистом расплавленном FLiNaK в этом же температурном интервале средняя доля ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{F}^-$ , создающих ионную сеть, составила 5.10%. Таким образом, растворение в расплавленном FLiNaK трифторида неодаима увеличивает ионное сетобразование, что, в свою очередь, усиливает теплопроводность солевого расплава. Тенденция изменения температурных зависимостей представлена на рис. 7 штриховыми линиями. Верхняя штриховая линия отражает линейную аппроксимацию двух показанных на рисунке температурных зависимостей для системы, содержащей ионы  $\text{Nd}^{3+}$ , а нижняя относится к чистому



**Рис. 7.** Температурная зависимость относительного числа связанных ионов для систем FLiNaK и FLiNaK + 15 мольн.% NdF<sub>3</sub>; штриховые линии — линейная аппроксимация представленных зависимостей; на рисунке термин “общее число” означает, что учитываются длины связей  $L_b$  всех положительных ионов с F<sup>-</sup>, не превышающие 0.2 нм, а также  $L_b$  растворенных ионов со связями Nd<sup>3+</sup>—F<sup>-</sup> не более 0.27 нм.

FLiNaK. Видно, что в случае обеих систем доля узлов ионной сети уменьшается с ростом температуры. Мы полагаем, что появление ионных сетей является важным фактором повышения теплопроводности системы. Поэтому и в той, и другой системе следует ожидать уменьшения теплопроводности с ростом температуры.

На рис. 8 показаны рассчитанные нами в МД-модели температурные зависимости теплопроводности солевых расплавленных смесей FLiNaK и FLiNaK + 15 мольн.% NdF<sub>3</sub>. Здесь также приведена экспериментальная температурная зависимость чистого FLiNaK, полученная методом лазерной вспышки [31]. Как видно из этого рисунка, все представленные на нем зависимости имеют отрицательный температурный ход. Кроме того, каждая из зависимостей хорошо аппроксимируется линейным приближением. Наблюдается хорошее соответствие рассчитанных данных для чистого FLiNaK с соответствующими экспериментальными данными. Коэффициент  $\lambda$ , полученный при всех рассмотренных температурах для солевого расплава с растворенным NdF<sub>3</sub>, оказывается выше соответствующего коэффициента, рассчитанного для чистого FLiNaK. В среднем различие между теплопроводностями систем FLiNaK и FLiNaK + 15 мольн.% на температур-



**Рис. 8.** Теплопроводность систем FLiNaK и FLiNaK + 15 мольн.% NdF<sub>3</sub>, определенная в молекулярно-динамическом расчете (настоящая работа) и в эксперименте по определению коэффициента  $\lambda$  методом лазерной вспышки [31].

ном интервале  $750 \leq T \leq 870$  К составило 6.7%. Есть основание полагать, что рост теплопроводности в солевом расплаве, содержащем NdF<sub>3</sub>, достигается за счет увеличения размера пульсирующих ионных сетей при появлении этой добавки. Средний размер ионных сетей в системах с NdF<sub>3</sub> увеличился на 25.2% в температурном интервале, на котором определена теплопроводность.

## ОБСУЖДЕНИЕ

В общепринятом понимании теплопроводность описывает, насколько легко материал может передавать тепло при наличии приложенного температурного градиента. Решеточной теплопроводностью обычно называют теплопроводность, обусловленную колебаниями ионов решетки в твердом теле. Взаимодействие фононов вызывает ангармонизм колебаний. В результате взаимодействия двух мод ( $\omega_1, q_1$  и  $\omega_2, q_2$ ) может появиться третья мода ( $\omega_3, q_3$ ). Ненулевая вероятность этого процесса существует, если  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$  и  $q_1 + q_2 = q_3 + Q$ . Когда  $Q$  равен вектору обратной решетки, возникает так называемый процесс переброса. В этом случае суммарный поток фононов меняет направление. Именно процессы переброса вызывают термическое сопротивление, а не нормальные процессы, когда  $Q = 0$ . Физические механизмы, объясняющие теплопроводность расплавленных солей, все еще недостаточно изучены.

Есть экспериментальные факты, указывающие на зависимость теплопроводности от координационного числа и степени связности атомов в раз-



личных системах с ковалентными связями. Было показано, что при гидрировании пленок  $\alpha$ -SiO,  $\alpha$ -SiC и  $\alpha$ -Si их теплопроводность может снизиться до 2 раз [32]. Установлено, что скорость звука, атомная плотность и теплоемкость не могут объяснить измеренное снижение теплопроводности тонких аморфных пленок. Передача энергии происходит через неводородную сеть атомов. Нарушение связности основных атомов есть причина снижения теплопроводности аморфных пленок.

Разрыв сплошности среды может привести к резкому снижению теплопроводности. Так, в случае упрочнения композиционного материала на основе алюминия путем армирования графеновыми чешуйками теплопроводность композита сократилась (по отношению к алюминию) в 9 раз [33].

Теплопроводность тонкой пленки нитрида алюминия уменьшалась в 3.6 раза при ее нагреве от 100 до 400 К [34]. Резкое снижение теплопроводности авторы объясняют образованием в процессе нагрева вакансий, наличие которых вызывает наибольшую диссипацию. При этом вклад в теплопроводность от фононов с длиной волны менее 0.3 мкм составлял 50%.

Изменением теплопроводности можно управлять, меняя координацию атомов. На основе МД-моделирования было показано, что массовая плотность и координация атомов существенно влияют на фундаментальные колебательные характеристики системы  $\alpha$ -SiC:H [30]. Медианная координация атомов увеличивается с ростом плотности, что влечет за собой линейный рост теплопроводности.

Ионы в солевом расплаве совершают колебания и оказываются подверженными воздействию тепловой энергии. При столкновениях ионы передают кинетическую энергию соседям, которые затем возбуждают ионы еще дальше по потоку от источника тепла. Колебания, вызванные тепловой энергией, распространяются через материал к более холодным областям. Теплопроводность большинства жидкостей уменьшается с ростом температуры, а при приближении к температуре кипения снижение теплопроводности становится почти линейным.

За счет кулоновского дальнего действия отдельные, мгновенно локально стабилизированные части солевого расплава оказываются связанными

между собой [35]. Поэтому в области низких температур есть предпосылки реализации в солевом расплаве фононно-подобного механизма теплопроводности. Здесь фононы распространяются на небольшие расстояния в течение короткого промежутка времени, и низкотемпературный расплав имеет высокую теплопроводность. С ростом температуры наблюдается разрушение частично связной структуры расплава. Разрывы в непрерывном связывании фрагментов солевого расплава, часто повторяющиеся во времени, создают препятствия для распространения фононов. С ростом температуры таких препятствий становится все больше. Поэтому вследствие усиления рассеяния фононов теплопроводность солевого расплава уменьшается с ростом температуры. Различные примеси, существующие в реальной системе, могут способствовать консолидации или, наоборот, созданию разрыва сплошности солевого расплава. В результате температурное поведение теплопроводности в физическом эксперименте может принимать несколько неожиданные формы, например быть малочувствительным к температурным изменениям или даже увеличиваться с ростом температуры.

В настоящей работе мы рассмотрели только два типа категорийных связей, создаваемых парами ионов  $\text{Li}^+ - \text{F}^-$  и  $\text{Nd}^{3+} - \text{F}^-$ . Эти флуктуирующие связи являются более прочными, чем связи, образуемые ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  с ионами  $\text{F}^-$ . Это объясняется тем, что катионы  $\text{Li}^+$  из-за их малого размера могут сближаться с анионами  $\text{F}^-$  на более близкие расстояния, чем это способны делать ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . В то же время ионы  $\text{Nd}^{3+}$  из-за их большого электрического заряда обладают существенно большей способностью притягивать ионы  $\text{F}^-$  по сравнению с ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Другими словами, категорийные сети связей, сформированные парами  $\text{Li}^+ - \text{F}^-$  и  $\text{Nd}^{3+} - \text{F}^-$ , по характеру воздействия на теплопроводность (а также вязкость) оказываются существенно более эффективными.

В этой работе впервые обращено внимание на связность ионов, наблюдаемую в расплавленной солевой смеси. Каждая конфигурация ионной сети является короткоживущей. Она возникает и исчезает. Кроме того, ионная сеть способна перемещаться по объему системы. Ранее при изучении структуры расплавов соли обращалось внимание только на образование комплексных ион-



ных групп, например в расплаве  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  формировались группы  $\text{Al}-\text{F}$  [36, 37]. В этом случае система состоит из достаточно легких ионов трех типов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{F}^-$ . С использованием первопринципной молекулярной динамики, были обнаружены три достаточно стабильных образования в такой расплавленной соли:  $\text{AlF}_4$ ,  $\text{AlF}_5$  и  $\text{AlF}_6$  [37].

Когда в солевых фторидных расплавах  $\text{AF}^-$  ( $\text{A}=\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) растворены тяжелые ионы, такие как  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{U}^{4+}$ , катионы тория и урана могут собирать около себя в среднем восемь ионов  $\text{F}^-$  [38]. Образование таких комплексов при растворении в электролите до 35 мольн.%  $\text{ThF}_4$  или  $\text{UF}_4$  приводит к увеличению вязкости солевого расплава.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка новых реакторов и солнечных энергетических систем нуждается в точном предсказании теплофизических свойств расплавленных солей. Теплопроводность является одним из наиболее важных свойств в этом отношении. В настоящей работе методом молекулярной динамики рассчитана температурная зависимость теплопроводности расплавленной соли  $\text{FLiNaK}$ , в том числе с растворенным в ней трифторидом неодима. Для объяснения изменения теплопроводности, вызванного растворением соли лантаноида  $\text{NdF}_3$  в этой солевой смеси, а также температурного тренда теплопроводности чистого  $\text{FLiNaK}$ , исследовано образование определенных ионных связей в рассматриваемых системах. Установлено существование связности между ионами, создающими наиболее короткие связи ( $\leq 0.2$  нм) в обоих типах рассматриваемых систем, а также связности ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{F}^-$  (с длиной связи  $\leq 0.27$  нм) в системе с растворенным  $\text{NdF}_3$ . Выявленные динамические сети ионных связей имеют пульсирующий характер во времени, т.е. они могут время от времени появляться в разных частях системы и полностью или частично исчезать. Установлена корреляция между общим числом узлов ионной сети, в среднем существующих на временном интервале определения автокорреляционной функции потоков тепла, и значением теплопроводности исследуемой системы. Таким образом, определяя степень развития динамических ионных сетей установленных категорий, можно предсказывать изменения теплопроводности системы, вызванные

растворением фторидов тяжелых ионов и температурными изменениями.

Разработанный метод предсказания поведения теплопроводности будет полезен при прогнозировании этого важного теплофизического свойства для многокомпонентных солевых расплавов с растворенными фторидами лантаноидов и актиноидов.

Работа выполнена по теме госзадания № 122020100205-5 (FUME-2022-0005) и в рамках соглашения № 075-03-2023-006 от 16.01.2023 (FEUZ-2020-0037).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Halliday C., Hatton T.A.* // Appl. Energy. 2020. V. 280. Art. № 116016.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116016>
2. *Sorbom N., Ball J., Palmer T.R. et al.* // Fusion Eng. Des. 2015. V. 100. P. 378.  
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.07.008>
3. *Akanda M.A.M., Shin D.* // J. Ener. Storage. 2023. V. 60. Art. № 106608.  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2023.106608>
4. *Игнатьева Л.Н., Машенко В.А., Горбенко О.М., Бузник В.М.* // Хим. физика 2023. № 11. С. 23.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23110031>
5. *Froese B. C.* // Adsorption of Neodymium Experiment Design to Simulate Nuclear Fuel Reprocessing. Syracuse: University Honors Program Capstone Projects, 2011. P. 5–14.  
[https://surface.syr.edu/honors\\_capstone/249](https://surface.syr.edu/honors_capstone/249)
6. *Cervi E., Lorenzi A., Cammi A., Luzzi L.* // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 193. P. 379.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.09.025>
7. *Nunes V.M.B., Lourenco M.J.V., Santos F.J.V., Nieto de Castro C.A.* // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. № 3. P. 446.  
<https://doi.org/10.1021/je020160l>
8. *Gheribi A.E., Chartrand P.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. № 8. P. 084506.  
<https://doi.org/10.1063/1.4942197>
9. *Gheribi A.E., Torres J.A., Chartrand P.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2014. V. 126. P. 11.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.03.028>
10. *Ross R.G.* // Rep. Prog. Phys. 1984. V. 47. № 10. P. 1347.  
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/47/10/002>
11. *Romatoski R.R., Hu L.W.* // Ann. Nucl. Energy. 2017. V. 109. № 2–3. P. 635.  
<https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.05.036>
12. *An X.-H., Cheng J.-H., Yin H.-Q., Xie L.-D., Zhang P.* // Intern. J. Heat Mass Transfer. 2015. V. 90. P. 872.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.07.042>

13. *Robertson S.G., Wiser R., Yang W. et al.* // J. Appl. Phys. 2022. V. 131. № 22. 225102.  
<https://doi.org/10.1063/5.0088059>
14. *Nagasaka Y., Nakazawa N., Nagashima A.* // Intern. J. Thermophys. 1992. V. 13. № 4. P. 555.  
<https://doi.org/10.1007/BF00501941>
15. *Robertson G., Short M.P.* // Rev. Sci. Instrum. 2021. V. 92. Art. № 064905.  
<https://doi.org/10.1063/5.0049727>
16. *Copley J.R.D., Rowe J.M.* // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. № 2. P. 49.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.32.49>
17. *Demmel F., Hosokawa S., Pilgrim W.-C.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2021. V. 33. № 37. Art. № 375103.  
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac101c>
18. *Hosokawa S., Demmel F., Pilgrim W.-C. et al.* // Electrochem. 2009. V. 77. № 8. P. 608.  
<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.77.608>
19. *Bryk T., Mryglod I.M.* // J. Mol. Liquids. 2005. V. 120. № 1–3. P. 83.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2004.07.041>
20. *Кушевецкий С.П., Курдяева Ю.А., Гаврилов Н.М.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 77.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23100096>
21. *Tosi M.P., Fumi F.G.* // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. № 1. P. 45.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90160-x](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90160-x)
22. *Adams D.J., McDonald I.R.* // J. Phys. C: Sol. State Phys. 1974. V. 7. № 16. P. 2761.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/7/16/009>
23. *Pauling L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1929. V. 51. № 4. P. 1010.  
<https://doi.org/10.1021/ja01379a006>
24. *Galashev A.Y., Rakhmanova O.R., Abramova K.A. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2023. V. 127. № 5. P. 1197.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c06915>
25. *Mayer J.E.* // J. Chem. Phys. 1933. V. 1. № 4. P. 270.  
<https://doi.org/10.1063/1.1749283>
26. *Wang H.* Ph.D. Dis. Molecular dynamics simulations of molten salts: Force field evaluation and development. Indiana, Notre Dame: University of Notre Dame, 2022.
27. *Ishii Y., Sato K., Salanne M., Madden P.A., Ohtori N.* // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. № 12. P. 3385.  
<https://doi.org/10.1021/jp411781n>
28. *Руденко Е.И., Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Гришин М.В.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 7. С. 70.  
<https://doi.org/10.31857/50207401X23070166>
29. *Cordero B., Gomes V., Platero-Prats A. et al.* // Dalton Trans. 2008. V. 21. № 21. P. 2832.  
<https://doi.org/10.1039/b801115j>
30. *Thakur S., Dionne C.J., Karna P., King S.W., Lanford W.* // Phys. Rev. Mater. 2022. V. 6. Art. № 094601.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.094601>
31. *Rudenko A., Redkin A., Il'ina E. et al.* // Materials. 2022. V. 15. № 16. Art. № 5603.  
<https://doi.org/10.3390/ma15165603>
32. *Braun I.L., King S.W., Giri A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. № 19. Art. № 191905.  
<https://doi.org/10.1063/1.4967309>
33. *Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В., Заваринский В.И.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 14.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21060169>
34. *Xu R.L., Rojo M.M., Islam S.M. et al.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. № 18. Art. № 185105.  
<https://doi.org/10.1063/1.5097172>
35. *Galashev A.Y.* // Appl. Sci. 2023. V. 13, № 2. P. 1085.  
<https://doi.org/10.3390/app13021085>
36. *Özen A.S., Akdeniz Z.* // J. Mol. Liquids. 2022. V. 368. Part B. P. 120771.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120771>
37. *Li J., Guo H., Zhang H., Li T., Gong Y.* // Chem. Phys. Lett. 2019. V. 718, P. 63.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.01.035>
38. *Bessada C., Zanghi D., Salanne M. et al.* // J. Mol. Liquids. 2020. V. 307. № 2. Art. № 112927.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112927>

# FORMATION OF IONIC NETWORKS IN MOLTEN SALT MIXTURES. COMPUTER EXPERIMENT

E. Galashev<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

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

Molten salts are used as heat-conducting media in liquid salt reactors and solar installations. Knowledge of the thermal conductivity of molten salt is necessary for the safe operation of these units. Computational methods are an alternative way to the hard-to-reach experimental way of determining thermal conductivity. In this work, the temperature dependence of the thermal conductivity of the molten salt FLiNaK, as well as this molten salt with NdF<sub>3</sub> dissolved in it, was calculated using the method of equilibrium molecular dynamics. The temperature trend of thermal conductivity, as well as its change after the dissolution of NdF<sub>3</sub> in FLiNaK, is explained based on the determination of the dynamic network of ionic bonds that exists in the molten salt model. Networks of ionic bonds were established with an upper limit of interionic distance of 0.2 nm for both types of salt melts and with a limit of 0.27 nm for the Nd–F network in a melt containing NdF<sub>3</sub>. These networks of bonds appear in different parts of the system over time and may disappear completely. The total number of dynamic network nodes, determined during the correlation of heat flows, has an impact on the thermal conductivity value of the simulated system. A new method for interpreting the temperature behavior of the thermal conductivity of molten salt in a computer model can be used for predictive purposes when fluorides of various lanthanides and actinides are dissolved in salt melts.

**Keywords:** dynamic ionic bond, fluoride, molecular dynamics, molten salt, phonon, thermal conductivity

## REFERENCES

1. C. Halliday, T.A. Hatton. Appl. Energy. **280**, 116016 (2020).  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116016>
2. N. Sorbom, J. Ball, T.R. Palmer, F.J. Mangiarotti, J.M. Sierchio et al. Fusion Eng. Des. **100**, 378 (2015).  
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.07.008>
3. M.A. M. Akanda, D. Shin. J. Ener. Storage. **60**, 106608 (2023).  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2023.106608>
4. L.N. Ignatieva, V.A. Mashchenko, O.M. Gorbenko, V.M. Bouznik. Rus. J. Phys. Chem. B. **17**(6), 1330 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060039>
5. B.C. Froese. Adsorption of Neodymium Experiment Design to Simulate Nuclear Fuel Reprocessing. Syracuse: University Honors Program Capstone Projects, 2011, pp. 5–14.  
[https://surface.syr.edu/honors\\_capstone/249](https://surface.syr.edu/honors_capstone/249)
6. E. Cervi, A. Lorenzi, A. Cammi, L. Luzzi. Chem. Eng. Sci. **193**, 379 (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.09.025>
7. V.M.B. Nunes, M.J.V. Lourenco, F.J.V. Santos, C.A. Nieto de Castro. J. Chem. Eng. Data **48**(3), 446 (2003).  
<https://doi.org/10.1021/je0201601>
8. A.E. Gheribi, P. Chartrand, J. Chem. Phys. **144**(8), 084506 (2016).  
<https://doi.org/10.1063/1.4942197>
9. A.E. Gheribi, J.A. Torres, P. Chartrand. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **126**, 11 (2014).  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.03.028>
10. R. G. Ross, P. Andersson, B. Sundqvist, G. Backstrom. Rep. Prog. Phys. **47**(10), 1347 (1984).  
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/47/10/002>
11. R.R. Romatoski, L.W. Hu. Ann. Nucl. Energy. **109**(2–3), 635 (2017).  
<https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.05.036>
12. X.-H. An, J.-H. Cheng, H.-Q. Yin, L.-D. Xie, P. Zhang. Int. J. Heat Mass Transfer **90**, 872 (2015).  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.07.042>
13. S. G. Robertson, R. Wiser, W. Yang, D. Kang, S. Choi, E. Baglietto, M.P. Short. J. Appl. Phys. **131**(22), 225102 (2022).  
<https://doi.org/10.1063/5.0088059>
14. Y. Nagasaka, N. Nakazawa, A. Nagashima. Int. J. Thermophys. **13**(4), 555 (1992).  
<https://doi.org/10.1007/BF00501941>
15. G. Robertson, M.P. Short. Rev. Sci. Instrum. **92**, 064905 (2021).  
<https://doi.org/10.1063/5.0049727>
16. J.R.D. Copley, J.M. Rowe. Phys. Rev. Lett. **32**(2), 49 (1974).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.32.49>
17. F. Demmel, S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim. J. Phys.: Condens. Matter. **33**(37), 375103 (2021).  
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac101c>
18. S. Hosokawa, F. Demmel, W.-C. Pilgrim, M. Inui, S. Tsutsui, A.Q.R. Baron. Electrochem. **77**(8), 608 (2009).  
<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.77.608>
19. T. Bryk, I.M. Mryglod. J. Mol. Liquids. **120**(1–3), 83 (2005).  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2004.07.041>

20. S. Kshevetskii, Y.A. Kurdyeva, N.M. Gavrilov. *Rus. J. Phys. Chem. B*. **17**(5), 1228 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123050238>
21. M. P. Tosi, F. G. Fumi. *J. Phys. Chem. Solids*. **25**(1), 45 (1964).  
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90160-x](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90160-x)
22. D.J. Adams, I.R. McDonald. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**(16), 2761 (1974).  
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/7/16/009>
23. L. Pauling. *J. Amer. Chem. Soc.* **51**(4), 1010 (1929).  
<https://doi.org/10.1021/ja01379a006>
24. A.Y. Galashev, O.R. Rakhmanova, K.A. Abramova, K.P. Katin, M.M. Maslov et al. *J. Phys. Chem. B*. **127**(5), 1197 (2023).  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c06915>
25. J.E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **1**(4), 270 (1933).  
<https://doi.org/10.1063/1.1749283>
26. H. Wang. *Molecular Dynamics Simulations of Molten Salts: Force Field Evaluation and Development*. Ph.D. Dissertation, Indiana: University of Notre Dame, Notre Dame, 2022.
27. Y. Ishii, K. Sato, M. Salanne, P. A. Madden, N. Ohtori. *J. Phys. Chem. B*. **118**(12), 3385 (2014).  
<https://doi.org/10.1021/jp411781n>
28. E.I. Rudenko, N.V. Dohlikova, A.K. Gatin, S.Y. Sarvadiy, M.V. Grishin. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**(4), 845 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123040164>
29. B. Cordero, V. Gomes, A. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria et al. *Dalton Trans.* **21**(21), 2832 (2008).  
<https://doi.org/10.1039/b801115j>
30. S. Thakur, C.J. Dionne, P. Karna, S.W. King, W. Lanford. *Phys. Rev. Mater.* **6**, 094601 (2022).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.094601>
31. A. Rudenko, A. Redkin, E. Il'ina, S. Pershina et al. *Materials*. **15**(16), 5603 (2022).  
<https://doi.org/10.3390/ma15165603>
32. I.L. Braun, S.W. King, A. Giri, J. Gaskins, M. Sato et al. *Appl. Phys. Lett.* **109**(19), 191905 (2016).  
<https://doi.org/10.1063/1.4967309>
33. A.A. Voznyakovskii, A.P. Voznyakovskii, S.V. Kidalov, V.I. Zavarinsky. *Rus. J. Phys. Chem. B*. **15**(3), 377 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121030325>
34. R.L. Xu, M.M. Rojo, S.M. Islam, A. Sood, B. Vareskic. et al. *J. Appl. Phys.* **126**(18), 185105 (2019).  
<https://doi.org/10.1063/1.5097172>
35. A.Y. Galashev. *Appl. Sci.* **13**(2), 1085 (2023).  
<https://doi.org/10.3390/app13021085>
36. A.S. Özen, Z. Akdeniz. *J. Mol. Liquids* **368**. Part B, 20771 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120771>
37. J. Li, H. Guo, H. Zhang, T. Li. Y. Gong, *Chem. Phys. Lett.* **718**, 63 (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.01.035>
38. C. Bessada, D. Zanghi, M. Salanne, A. Gil-Martin, M. Gibilaro et al. *J. Mol. Liquids*. **307**(2), 112927 (2020).  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112927>



## КИНЕТИКА РАЗРАСТАНИЯ КОРРЕЛЯЦИЙ В МНОГОКВАНТОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

© 2025 г. В. Л. Боднева, А. С. Ветчинкин, Б. В. Лидский, А. А. Лундин\*,  
С. Я. Уманский, Ю. А. Чайкина, А. И. Шушин

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

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

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 02.02.2024

Принята в печать 20.02.2024

Показано, что число спинов в кластерах когерентных коррелированных состояний, возникающих в условиях многоквантового ЯМР в твердом теле, экспоненциально растет со временем. Для исследования указанных выше процессов использовано уравнение Смолуховского. Возможные процессы деградации кластеров не учитывались. Полученные результаты хорошо совпадают с экспериментальными данными, по крайней мере, примерно до  $10^5$  спинов в кластере.

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

**DOI:** 10.31857/S0207401X25010026

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Бурное (как экспериментальное, так и теоретическое [1–3]) развитие многоимпульсной когерентной спектроскопии ЯМР твердого тела, начавшееся в конце 1960-х годов привело к появлению и дальнейшему интенсивному развитию начиная с 1980-х годов многоквантовой (МК) спектроскопии ЯМР [4–6]. Новые методы ЯМР, появившиеся в связи с совершенствованием МК-спектроскопии, оказались чрезвычайно полезны и эффективны, например, при исследовании кластеров и локальных структур, сформированных, в частности, на поверхностях [7], структур жидких кристаллов [8], полостей наноразмеров [9], для исследования структуры макромолекул, например белков (Нобелевская премия по химии за 2002 год) [10] и т.п.

В основе МК-спектроскопии лежит наблюдение за поведением многоспиновых/многоквантовых когерентных состояний. Многоквантовыми когерентностями называют коррелированные (когерентные) состояния спиновых систем, между которыми возможны переходы с изменением магнитного квантового числа больше чем на единицу. Обычно в МК-спектроскопии ЯМР это изменение отсчитывается от основного заполненного со-

стояния системы с полным спином, равным 0, при высоких температурах. Величина изменения магнитного (спинового) квантового числа называется порядком когерентности. Упомянутые выше когерентные состояния возникают вследствие так называемой “спиновой алхимии”, когда действующий обычно в твердом теле секулярный гамильтониан межъядерных диполь-дипольных взаимодействий (см. ниже) заменяется (вследствие очень быстрого облучения образца определенной последовательностью радиочастотных импульсов) трансформированным гамильтонианом (из “гамильтониана свинца — гамильтониан золота”), несекулярным по отношению к внешнему постоянному магнитному полю [1, 4–6]. Возникающие под действием появившегося нового гамильтониана коррелированные когерентные состояния распространяются по образцу, образуя кластеры коррелированных состояний.

Возникающие когерентные состояния оказались принципиально важны и при изучении физических процессов, необходимых для развития квантовой информатики (создания квантовых регистров) [11]. Дело в том, что система ядерных магнитных моментов (спинов) твердого тела, наблюдаемая методами ЯМР, служит хорошим при-

мером замкнутой системы, а, как известно, в замкнутой системе квантовая информация сохраняется со временем [11]. При этом изначально локализованная в одночастичных (односпиновых) состояниях эта информация перераспределяется по множеству степеней свободы, что может быть отображено появлением временных корреляционных функций (ВКФ) весьма сложной структуры. Оказывается, что эти ВКФ описывают в принципе распространение (“растекание”) квантовой информации практически по любой многочастичной системе. Указанный процесс распространения принято называть скремблингом (scrambling) (см., например, [12–14] и приведенную там библиографию), а упомянутые выше ВКФ носят в известном смысле универсальный характер.

Построение последовательной теории, описывающей высокотемпературную спиновую динамику твердых тел и сколько-нибудь строгий расчет соответствующих ВКФ, представляет собой чрезвычайно сложную многочастичную и до сих пор малоисследованную задачу. В традиционной статистической модели [4, 5] при помощи простейшей алгебраической оценки числа переходов между уровнями больших кластеров для распределения когерентностей различного порядка  $M$  в МК-спектре было фактически эмпирически предложено распределение Гаусса:

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

Второй момент (дисперсия) распределения в этой модели  $K(\tau)/2$  определяется средним числом спинов  $K(\tau)$ , между которыми за время приготовления  $\tau$  установилась динамическая корреляция [5, 15]. Это число, получившее название числа коррелированных спинов или эффективного (среднего) размера кластера, растет с увеличением времени приготовления  $\tau$ .

В работах [15, 16] нами было установлено, что для трехмерных ядерных спиновых систем с секулярным диполь-дипольным взаимодействием (или с эффективным двухспиновым/двухквантовым взаимодействием (см. ниже)) второй момент МК ЯМР, определяющий число коррелированных спинов, при отсутствии каких-либо сторонних возмущений растет экспоненциально со временем  $\tau$ . Хотя указанный результат был получен с помощью специально развитой в ра-

боте [15] весьма сложной диаграммной техники итерационного типа, что существенно затрудняло качественное понимание общей картины происходящего, полученные в работах [15, 16] формулы позволили, в частности, корректно описать экспериментальные данные работ [17–20] по наблюдению возникающих кластеров коррелированных спинов, содержащих вплоть до примерно  $10^5$  частиц.

Цель настоящей работы – описание функциональной зависимости роста и скорости роста числа коррелированных частиц в кластерах на основе уравнения Смолуховского, описывающего агрегацию частиц [21, 22]. Это позволяет дать качественное описание вышеуказанных экспериментальных фактов. Будем здесь рассматривать процесс разрастания корреляций как процесс слияния (агрегации) кластеров. При этом один спин – это тоже “одночастичный кластер”.

## 2. ГАМИЛЬТОНИАН, СПИН-СПИНОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ КОРРЕЛЯЦИЙ

Как известно [23], основной причиной уширения линий ЯМР в немагнитных диамагнитных твердых телах является секулярная часть межъядерных диполь-дипольных взаимодействий, которая и определяет полностью динамику ядерной спиновой системы:

$$H_d = \sum_{i \neq j} b_{ij} S_{zi} S_{zj} - (1/4) \sum_{i \neq j} b_{ij} (S_{+i} S_{-j} + S_{-i} S_{+j}) = H_{zz}^0 + H_{ff}, \quad (2)$$

где  $b_{ij} = \gamma^2 \hbar (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) / r_{ij}^3$ ,  $\vec{r}_{ij}$  – вектор, соединяющий спины  $i$  и  $j$ ,  $\theta_{ij}$  – угол, образуемый вектором  $\vec{r}_{ij}$  с постоянным внешним магнитным полем,  $\gamma$  – гиромагнитное отношение,  $S_{ai}$  –  $a$ -компонента ( $a = z, +, -$ ) векторного оператора спина в узле  $i$ . Здесь и далее энергия выражается в частотных единицах.

Обычно при использовании импульсных методов в ЯМР твердого тела базовый гамильтониан (2) преобразуют с помощью “спиновой алхимии” в другие гамильтонианы, представляющие интерес для исследователя [1]. Например, в традиционной МК-спектроскопии ЯМР исходный гамильтониан трансформируют в эффективный гамильтониан [4, 5]:

$$H_{eff} = (-1/4) \sum_{i \neq j} b_{ij} (S_{+i} S_{+j} + S_{-i} S_{-j}), \quad (3)$$

несекулярный по отношению к внешней намагниченности. Под его воздействием на так называемом “подготовительном периоде” некоторой длительностью  $\tau$  первоначальная намагниченность “перекачивается” в различные ВКФ довольно сложной структуры, зависящие от произведения различного числа ( $Q$ ) спиновых операторов, которые будем называть кластерами. Иными словами, равновесная высокотемпературная матрица плотности в сильном постоянном магнитном поле, имеющая вид [23]

$$\rho_{eq} \propto 1 + \frac{\gamma \hbar H_0}{kT} \sum_{j=1}^N S_{zj}, \quad (3a)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $N$  — полное число спинов в образце, превращается в неравновесную матрицу плотности, которую удобно представить в виде суммы недиагональных элементов  $\rho_M$  с определенной разностью  $M$  магнитных квантовых чисел, получивших название многоквантовых когерентностей ( $M$  — порядок когерентности):

$$\rho(\tau) = \exp\{-iH_{eff}\tau\} \rho_{eq} \exp\{iH_{eff}\tau\} = \sum_M \rho_M(\tau), \quad (4)$$

$$\rho_M(\tau) = \sum_{Q=M}^{Q=N} \sum_{\{i\}} \sum_p g_{QMp\{i\}}(\tau) |QMp\{i\}\rangle,$$

где  $|QMp\{i\}\rangle$  — базисный оператор, в котором  $Q$  односпиновых операторов формируют произведение, связывающие различающиеся на  $M$  единиц зеемановские состояния;  $\{i\}$  — номера узлов кристаллической решетки, занимаемых данным кластером. Таким образом,  $\{i\}$  здесь по существу представляет собой мультииндекс. Суммирование по  $\{i\}$  подразумевает суммирование как по множеству кластеров, так и по множеству спинов внутри каждого кластера. Тогда это выражение зависит только от разностей задаваемых им координат, т.е. зависимость от одной из координат отсутствует. Задав эту координату произвольной, получим, что по другим координатам функция достаточно быстро затухает. Кластером здесь называется группа спинов, для которой это выражение не пренебрежимо мало. Индекс “ $p$ ” нумерует разные базисные состояния с одинаковыми значениями  $Q$  и  $M$ ,  $N$  — полное число спинов в

системе. Возникшие за время приготовления  $\tau$  когерентности можно пометить с помощью фазового сдвига  $\phi$ , пропорционального времени [4, 5]. Возникающий фазовый сдвиг пропорционален  $M_j$ , где  $M$  — целое число. Тем самым  $Q$ -спиновые корреляции различают еще и по числу квантов ( $M \leq Q$ ) [4–6]. Далее этим когерентностям можно позволить релаксировать (если это целесообразно) в течение времени  $t$ , называемого периодом свободной эволюции, под действием, например, секулярного диполь-дипольного (или его же, но усредненного импульсной последовательностью [1]) гамильтониана (2).

По окончании периода свободной эволюции к системе прикладывается новая импульсная последовательность, изменяющая знак эффективного гамильтониана (3) на противоположный и тем самым производится “обращение времени” [24, 25], вследствие чего порядок вновь перекачивается в наблюдаемую величину — одноквантовую продольную намагниченность. При необходимости амплитуду парциальной (для данного значения  $M$ ) намагниченности или ее полную величину без “квалификации по сортам” (т.е. по  $M$ ) можно измерить с помощью  $\pi/2$ -импульса, поворачивающего намагниченность в плоскость, перпендикулярную внешнему магнитному полю.

Следует особо отметить, что наблюдение сигналов МК-когерентностей возможно лишь при выполнении определенных условий, вследствие которых все вклады в когерентность данного порядка появляются (после периода восстановления (смешивания)) с одинаковой фазой [4]. В связи с принципиальной важностью этого обстоятельства обсудим указанный аспект МК-спектроскопии подробно.

Амплитуда и фаза парциальной намагниченности полностью определяются предысторией развития спиновой системы. Так, если на подготовительном периоде развитие системы происходит под действием гамильтониана (3) (соответствующий пропагатор  $U(\tau) = \exp(-iH_{eff}\tau)$ ), а в течение периода смешивания  $\tau'$  — под действием некоторого, вообще говоря, другого гамильтониана  $H'_{eff}$  (соответствующий пропагатор  $V(\tau') = \exp(-iH'_{eff}\tau')$ ), полная амплитуда намагниченности описывается следующим выражением [4]:

$$\Gamma_0(\tau, t, \tau') \propto \text{Sp}\{S_z \rho(\tau, t, \tau')\} \propto \text{Sp}\{S_z V^+(\tau') \times \exp(-iH_d(t)U^+(\tau)S_z U(\tau) \exp(iH_d(t)V(\tau')))\}.$$

Вычислим след этого выражения в базисе из собственных функций секулярного диполь-дипольного гамильтониана (2), обозначив их через  $|i\rangle, |j\rangle$ . Записав комплексные матричные элементы в виде

$$P_{ij}(\tau) = \langle i|U^+(\tau)S_z U(\tau)|j\rangle; Q_{ji}(\tau') = \langle i|V^+(\tau')S_z U(\tau')|j\rangle,$$

получим

$$\Gamma_0(\tau, t, \tau') \propto \sum_{i,j} P_{ij}(\tau) Q_{ji}(\tau') \exp\{-i(\omega_i - \omega_j)t\}.$$

Здесь  $\omega_i, \omega_j$  – собственные значения (в частотных единицах) гамильтониана (2).

Из изложенного видно, что если гамильтонианы, управляющие развитием спиновой системы на подготовительном периоде и на периоде смешивания различны, то МК-когерентности, созданные на подготовительном периоде, на периоде смешивания будут претерпевать лишь дополнительную трансформацию. Если же оператор, управляющий развитием системы на периоде смешивания, спроектирован так, что  $V^+(\tau') = U(\tau)$ , либо он отличается от  $U(\tau)$  только фазовым множителем  $\varphi$ , т.е.  $V^+ = \exp(-i\varphi S_z)U \exp(i\varphi S_z)$ , а именно эта ситуация и реализуется с помощью “обращения времени”, наблюдаемый сигнал приобретает вид ряда Фурье по когерентностям различного порядка [4]:

$$\Gamma_0(\tau, t, \tau') \propto \sum_n \sum_{i,j} |P_{ij}|^2 \exp(in\varphi) \exp\{-i(\omega_i - \omega_j)t\}.$$

Таким образом, при вышеописанном развитии событий каждая из парциальных когерентностей включает в себя вклады от всех когерентностей данного порядка, различаясь с соседними по фазе на  $\pm\varphi$ .

### 3. ДИНАМИКА РОСТА И ЭВОЛЮЦИЯ КЛАСТЕРОВ КОГЕРЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ

В данной работе мы предполагаем рассмотреть только прямое и обратное воздействие на ядерную спиновую систему несекулярного гамильтониана (3), приводящего к развитию спиновых корреляций. Воздействие на спиновую систему предполагается двухэтапным: подготовительный период сменяется непосредственно периодом смешивания после “обращения времени”. Возможный между этими этапами промежуточный период свободной эволюции (релаксации) отсутствует

[4–6]. Кроме того, мы не будем рассматривать здесь процессы деградации когерентных состояний (процессы декогеренцизации). Рассмотрение будем проводить в целом, не учитывая возможного разделения по “квантовости”, М. Выдвинутые ограничения позволят в чистом, хотя и несколько идеализированном виде исследовать зависимость скорости развития коррелированных кластеров от времени подготовительного периода.

Будем далее рассматривать процесс разрастания корреляций как процесс слияния (агрегации) кластеров. Как отмечено авторами в работе [26]: “процессы агрегации повсеместны: от скисания молока и коагуляции крови до образования звезд посредством гравитационной аккреции”. Отметим, что при описании процессов агрегации широко используются представления и методы неравновесной статистической механики и реализуются многие ее базовые понятия, такие как скейлинг, фазовые переходы и т.п.

Описание агрегации опирается на бесконечный набор основных кинетических уравнений, описывающих эволюцию распределения масс кластеров  $c_k(t)$ . При этом для нас важно, что, если все “мономолекулярные единицы” имеют одинаковую массу, символ  $k$  становится просто числом частиц в соответствующем кластере и приводимое ниже уравнение [26] становится уравнением для распределения по числу частиц в кластере:

$$\frac{dc_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} D_{ij} c_i c_j - c_k \sum_{i \geq 1} D_{ik} c_i. \quad (5)$$

Перечислим основные предположения [26], лежащие в основе уравнения (5),

1. Пространственная однородность. Предполагается, что система хорошо перемешана, так что вероятности того, что реагенты в непосредственной близости друг к другу факторизуются в произведение одночастичных плотностей – это приближение среднего поля.

2. Предполагается только “парное” взаимодействие кластеров.

3. Масса (количество частиц в кластере) – единственная динамическая переменная. Форма кластера несущественна для эволюции.

4. Термодинамический предел: система достаточно большая, чтобы можно было пренебречь влиянием дискретности.

Приближение среднего поля обычно является асимптотически точным в физическом случае трех



измерений [26]. Основное кинетическое уравнение (5) — чрезвычайно сложный, бесконечный набор взаимозависимых дифференциальных уравнений, которые решаются только для нескольких специальных видов ядра  $D_{ij}$ . Впервые решение было исследовано Смолуховским [21] для ядер  $D_{ij} = \text{const}$ . Однако вообще же вид ядра  $D_{ij}$  неизвестен. Иногда его пытаются определить из полученных экспериментальных данных.

В случае непрерывного распределения, когда размеры частиц, участвующих в процессах агрегации, являются непрерывными переменными, дискретная система (5) может быть заменена интегро-дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial f(k, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^k D(k-y, y) f(k-y, t) f(y, t) dy - \int_0^\infty D(k, y) f(x, t) f(y, t) dy. \quad (6)$$

Оператор  $D$  называют ядром коагуляции/агрегации. Он описывает скорость, с которой частицы размера  $k_1$  коагулируют с частицами размера  $k_2$ . Аналитическое решение уравнения (6) существует к настоящему моменту для трех видов ядра:  $D = \text{const}$ ,  $D = k_1 + k_2$ ,  $D = k_1 k_2$ . Для каждой из перечисленных фиксированных функций ядра существует единственное решение этого уравнения [27].

Далее будем рассматривать интегро-дифференциальное уравнение типа (6) с постоянным ядром (константой  $D$ , равной  $p$ ). Тогда уравнение (6) принимает вид [22]

$$\frac{\partial f(k, t)}{\partial t} = -pf(k, t) + p \int_0^k f(k', t) f(k-k', t) dk'. \quad (7)$$

Здесь функция распределения нормирована условием  $\int_0^\infty f(k, t) dk = 1$ , а  $p$  — константа скорости агрегации.

Подчеркнем, что, как мы здесь полагаем, она не зависит от размеров ассоциирующих кластеров, а, следовательно, и от количества частиц в кластере. Для удобства решение уравнения (7) приведено в *Приложении* и имеет вид

$$f(k, t) = \frac{1}{K} \exp\left(-\frac{k}{K}\right). \quad (8)$$

Здесь  $K = \int_0^\infty kf(k, t) dk$  — среднее число частиц в кластере в данный момент времени. Отметим, что решение (8) уравнения (7) справедливо, если  $t \gg 1/p$  и при этих значениях приведенное решение автомодельно [22].

Автомодельное решение не зависит от начальных условий и “самоподобно” при развитии во времени. Подстановка выражения (8) в (7) далее дает

$$\frac{dK}{dt} = pK, \quad (9)$$

что влечет (если параметр  $p$  не зависит от времени) простой экспоненциальный рост среднего числа коррелированных спинов в образце со временем, наблюдавшееся экспериментально при условиях, описанных в начале этого раздела статьи в работах [17–20].

Наша [15, 16] оценка экспериментальных результатов, полученных в работах [17–20] показывает, что для кристаллов адамантана ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ) и фторида кальция ( $\text{CaF}_2$ ), имеющих совершенно различные кристаллические структуры, рост числа коррелированных спинов очень хорошо описывается экспоненциальной зависимостью:

$$N(t) = A_e \exp\{a_e t\}, \quad (10)$$

причем

$$a_e = 0.3(M_2)^{1/2}. \quad (11)$$

Для адамантана параметры, найденные [15, 16] методом наименьших квадратов, равны:  $A_e^{(A)} = 3.24$ ,  $a_e = 0.0083 \text{ мкс}^{-1}$ . Второй момент адамантана, был рассчитан в работе [28]:  $(M_2)^{1/2} = 4.19 \text{ кГц}$ . К сожалению, для фторида кальция на основании результатов экспериментальной работы [20] определить численные значения констант  $a_e$  и  $A_e$  непосредственно не представляется возможным, поскольку эксперимент, описанный в этой работе, выполнен на монокристаллическом образце, а ориентация кристалла не указана. Между тем второй момент в монокристаллах  $\text{CaF}_2$  весьма существенно зависит от ориентации кристалла по отношению к внешнему магнитному полю [23]. Однако, если ассоциировать показатель экспоненты с показателем Ляпунова, значение константы  $a_e$  по крайней мере для трех главных ориентаций внешнего магнитного поля хорошо согласуется [29] с формулой (11).

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше мы рассмотрели процессы роста кластеров коррелированных спинов в идеальных условиях, когда ничто не препятствует их росту. Однако, в принципе, существует множество причин, вызывающих потери когерентности и тем самым деградацию кластеров коррелированных спинов. Изучение этих процессов весьма важно для понимания/исследования процессов распространения квантовой информации. Это является одной из причин, по которой часто в промежутках между подготовительным периодом и периодом смешивания при использовании стандартной методики МК ЯМР [4] включают период свободной эволюции. В течение этого промежутка система развивается под влиянием обычного диполь-дипольного взаимодействия (см. уравнение (2)). С целью исследования процессов потери когерентности в работе [30] стандартная методика МК ЯМР впервые была существенно модифицирована. Декларируемая цель модификации — исследовать вопрос о том, насколько далеко квантовая информация может передаваться при наличии вентилей конечной (и контролируемой экспериментатором) “точности”? Другими словами, авторы исследовали вопрос, сколь большого размера может в таких условиях вырасти кластер коррелированных спинов? В связи с этим, авторы работ [31, 32] наблюдали рост кластеров коррелированных спинов, вводя контролируемое возмущение в создающий их гамильтониан (2). Как предполагалось [30, 31], максимальный размер кластера в такой ситуации окажется ограниченным, причем кластеры максимального размера будут находиться в состоянии динамического равновесия с окружением. Если изначальный размер кластера больше его равновесного значения, он под действием возмущающего гамильтониана (по мнению авторов работ [29, 30]) уменьшается, в то время как невозмущенный гамильтониан приводит лишь к неограниченному росту размера кластера. Указанный равновесный размер кластера, по мнению авторов, уменьшается с ростом интенсивности возмущения. Все изложенное, в соответствии с концепцией работ [30, 31], означает процесс локализации по Андерсону [32], несмотря на фактически бесконечно высокую температуру спиновой системы (см. формулу (3а)).

В связи с изложенным целесообразно отметить, что развиваемый в настоящей работе подход к

указанным проблемам открывает новые возможности для исследований распространения коррелированных состояний и их возможную деградацию в спиновой системе, включая возможную локализацию. В частности, можно (а, вероятно, даже и следует) предполагать, что константа скорости агрегации  $p$  из уравнения (6) зависит от времени, что, по-видимому, повлечет нетривиальные последствия. Наконец отметим, что проведенное исследование может быть полезным как для других разделов спектроскопии [33, 34] (включая фемтосекундную спектроскопию), так и для прикладных структурных исследований [35–37].

Благодарим В.Е. Зобова и В.С. Посвянского за полезные обсуждения и замечания.

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

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

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим исходное уравнение

$$\frac{\partial f(k, t)}{\partial t} = -pf(k, t) + p \int_0^k f(k', t) f(k - k', t) dk'. \quad (\text{П.1})$$

с условием нормировки

$$\int_0^\infty f(k, 0) dk = 1; \quad p — \text{любое}. \quad (\text{П.2})$$

Пусть

$$g(s, t) = \int_0^\infty f(k, t) e^{-sk} dk. \quad (\text{П.3})$$

Обычно преобразование Фурье используется в форме

$$\left. \frac{\partial g(i\omega, t)}{\partial t} \right|_{\omega=0} = -K(0) \exp(pt). \quad (\text{П.4})$$

Если положить  $f(k, t) = 0$  при  $k < 0$ , то при  $s = i\omega$  отличие выражения (П.4) от (П.3) будет только в множителе, равном  $1/(2\pi)^{1/2}$ . Таким образом, учитывая теорему о свертках [36], получаем уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} g(s, t) = -pg(s, t) + pg^2(s, t). \quad (\text{П.5})$$

Это уравнение легко решается следующим образом:

$$g(i\omega, t) = \frac{g(i\omega, 0)}{g(i\omega, 0) - (g(i\omega, 0) - 1)e^{pt}}. \quad (\text{П.6})$$

Далее из решения (П.6) следует, что  $g(0, t) = 1$ , и окончательно получаем

$$f(k, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g(i\omega, t) \exp(i\omega k) d\omega. \quad (\text{П.7})$$

Покажем, что функция  $f(k, t)$  из выражения (П.7), где  $g(i\omega, t)$  записана в форме (П.6), при условии  $tp \gg 1$  имеет вид

$$f(k, t) = \frac{1}{K} \exp\left(-\frac{k}{K}\right); \quad K \equiv K(t) = \int_0^{\infty} kf(k, t) dk. \quad (\text{П.8})$$

Продифференцируем  $g(i\omega, t)$  из выражения (П.3) по  $\omega$  и положим  $\omega = 0$ . Тогда

$$\left. \frac{\partial g(i\omega, t)}{\partial t} \right|_{\omega=0} = - \int_0^{\infty} kf(k, t) dk = -K(t). \quad (\text{П.9})$$

С другой стороны, продифференцировав  $g(i\omega, t)$  из выражения (П.6) и положив  $\omega = 0$ , получим

$$\left. \frac{\partial g(i\omega, t)}{\partial t} \right|_{\omega=0} = -K(0) \exp(pt). \quad (\text{П.10})$$

Сравнивая выражения (П.9) и (П.10), найдем

$$K(t) = K(0) \exp(pt). \quad (\text{П.11})$$

Поскольку  $\int_0^{\infty} f^2(k, t) dk < M = 1$  и при условии, что  $\int_0^{\infty} f^2(k, t) dk < M$ , где  $M$  — не слишком большое число, можно предположить, что функция  $g(i\omega, t)$  близка к единице только в окрестностях нуля. Поэтому в формуле (П.6) при условии  $tp \gg 1$  следует учесть следующий член в разложении  $g(i\omega, t)$  при малых  $\omega$ . Получим

$$g(i\omega, 0) \approx 1 - K(0)i\omega. \quad (\text{П.12})$$

Таким образом, формула (П.6) для  $g(i\omega, t)$  при малых  $\omega$  может быть записана в виде

$$g(i\omega, t) \approx \frac{1 - i\omega K(0)}{1 - i\omega K(0) + i\omega K(0) \exp(pt)}. \quad (\text{П.13})$$

Так как  $\omega$  мало, окончательно получим выражение

$$g(i\omega, t) \approx \frac{1}{1 + i\omega K(0) \exp(pt)}. \quad (\text{П.14})$$

Теперь (П.11) с использованием функции  $f(k, t)$  с помощью обратного преобразования Фурье функции  $g(i\omega, t)$  из выражения (П.14) может быть записана в виде

$$f(k, t) \approx \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(i\omega k)}{1 + i\omega K(t)} d\omega. \quad (\text{П.15})$$

Вычислив этот интеграл (например, с помощью таблиц [38]), мы получим соотношение (8).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания (тема № 125012200611-5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. Пер. с англ. М.: Мир, 1980.
2. Ivanov Yu. N., Provotorov B. N., Fel'dman E. B. // Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1978. V. 75. № 5. P. 1847.
3. Erofeev L. N., Shumm B. A., Manelis G. B. // Ibid. 1978. V. 75 P. 1837.
4. Baum J., Munowitz M., Garroway A. N. et al. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 5. P. 2015.  
<https://doi.org/10.1063/1.449344>
5. Munowitz M., Pines A. // Adv. Chem. Phys. 1987. V. 66. P. 1.
6. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А., ЯМР в одном и двух измерениях. Пер. с англ. М.: Мир, 1990.
7. Wang P.-K., Ansermet J.-P., Rudaz S. L. et al. // Science. 1986. V. 234. № 4772. P. 35.  
<https://doi.org/10.1126/science.234.4772.35>
8. Baumand J., Pines A. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7447.
9. Doronin S. I., Fedorova A. V., Fel'dman E. B. et al. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 10. P. 104109.  
<https://doi.org/10.1063/1.3231692>
10. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2002/8873-the-nobel-prize-in-chemistry-2002-2002-4>
11. Прескилл Д. Квантовая информация и квантовые вычисления. Пер. с англ. Т. 1. М.: Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2008.
12. Зобов В.Е., Лундин А.А. // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. Вып. 2(8). С. 300.  
<https://doi.org/10.31857/S0044451020080076>
13. Domínguez F. D., Rodríguez M. C., Kaiser R. et al. // Phys. Rev. A. 2021. V. 104. P. 012402.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.012402>
14. Зобов В.Е., Лундин А.А. // ЖЭТФ. 2022. Т. 162. Вып. 5(11). С. 778.  
<https://doi.org/10.31857/S00444510>
15. Зобов В.Е., Лундин А.А. // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. Вып. 6. С. 1047.

16. Зобов В.Е., Лундин А.А. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 9. С. 18.
17. Krojanski H.G., Suter D. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 090501.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.090501>
18. Krojanski H.G., Suter D. // Ibid. 2006. V. 97. P. 150503.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.150503>
19. Krojanski H.G., Suter D. // Phys. Rev. A. 2006. V. 74. P. 062319.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevA.74.062319>
20. Cho G., Cappelaro P., Cory D. G. et al. // Phys. Rev. B. 2006 V. 74. P. 224434.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.224434>
21. Smoluchowski M.V. // Phys. Zs. 1916. V. 17. P. 585.
22. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991.
23. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Гл. 4, 6, 10.
24. Schneder R.H., Schmiedel H. // Phys. Lett. A. 1969. V. 30. № 5. P. 298.  
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(69\)91005-6](https://doi.org/10.1016/0375-9601(69)91005-6)
25. Rhim W.K., Pines A., Waugh J.S. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. № 5. P. 684.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.684>
26. Крапивский П., Реднер С., Бен-Наим Э. Кинетический взгляд на статистическую физику. Пер. с англ. М.: Научный мир. 2012.
27. Фракталы в физике. Тр. VI Междунар. симпоз. по фракталам в физике (МЦТФ, Триест, Италия, 1985). Пер. с англ. М.: Мир, 1988. Ч. VI.
28. Levy D.H., Gleason K.K. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 20. P. 8125.
29. Боднева В.Л., Лундин А.А. // ЖЭТФ. 2013. Т. 143, № 6. С. 1217.  
<https://doi.org/10.7868/S0044451013060220>
30. Alvarez G.A., Suter D. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104, P. 230403.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.230403>
31. Alvarez G.A., Suter D., Kaiser R. // Science. 2015. V. 349. P. 846.  
<https://doi.org/10.1126/science.1261160>
32. Anderson P.W. Basic Notions of Condensed Matter Physics. Menlo Park (USA): Benjamin/Cummings Publ. Co. 1984.
33. Лундин А.А., Зобов В.Е. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 41.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401x21090077>
34. Уманский С.Я. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 31.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23040143>
35. Кириллов В.Е. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 11. С. 39.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23110043>
36. Морозов Е.В., Ильичев А.В., Бузник В.М. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 11, С. 54.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23110067>
37. Шушин А.И., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 75.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23120105>
38. Диткин В.А., Прудников А.П. Интегральные преобразования и операционное исчисление. М.: Физматгиз, 1961.



# KINETICS THE PROLIFERATION OF CORRELATIONS IN MULTIPLE QUANTUM NMR SPECTROSCOPY

V. L. Bodneva, A. S. Vetchinkin, B. V. Lidskiy, A. A. Lundin\*,  
Y. A. Chaikina, A. I. Shushin, S. Y. Umanskii

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

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

It is shown that the number of spins in clusters of coherently correlated states arising under conditions of multiple-quantum NMR – spectroscopy in a solid increases exponentially with time. The Smolukhovskiy equation was used to study the above processes. Possible processes of cluster degradation were not taken into account. The results obtained are in good agreement with the experimental data, at least up to about  $10^5$  spins in the cluster.

**Keywords:** spin, radio spectroscopy, multi-quantum NMR, paramagnet, quantum technologies, spin dynamics, multi-spin correlations

## REFERENCES

1. U. Haeberlen. *High Resolution NMR in Solids. Selective Averaging*. (Academic Press, New York. San Francisco. London. (1976)).  
M. Mehring. *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids*. (Springer-Verlag, Berlin. Heidelberg. New York. (1976)).
2. Yu.N. Ivanov, B.N. Provotorov, E.B. Fel'dman. Zh. Eksp. Teor. Fiz. **75**, 1847 (1978).
3. L.N. Erofeev, B.A. Shumm, G.B. Manelis. Zh. Eksp. Teor. Fiz., **75**, 1837 (1978).
4. J. Baum, M. Munowitz, A.N. Garroway, A. Pines. J. Chem. Phys., **83**, 2015, (1985).  
<https://doi.org/10.1063/1.449344>
5. M. Munowitz, A. Pines. Adv. Chem. Phys., **66**, 1, (1987).
6. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, *Principles of NMR in One and Two Dimensions* (Clarendon, Oxford, 1987).
7. P.-K. Wang, J.-P. Ansermet, S. L. Rudaz, Z. Wang, S. Shore. Ch. P. Slichter, J.M. Sinfelt, Science **234**, 35 (1986).  
<https://doi.org/10.1126/science.234.4772.3>
8. J. Baumand, A. Pines, J. Am. Chem. Soc. **108**, 7447 (1986).
9. S.I. Doronin, A.V. Fedorova, E.B. Fel'dman, and A.I. Zenchuk, J. Chem. Phys. **131**, 104109 (2009).  
<https://doi.org/10.1063/1.3231692>
10. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2002/8873-the-nobel-prize-in-chemistry-2002-2002-4>
11. J. Preskill, *Lecture Notes for Physics*, Vol. **229**: *Quantum Information and Computation* (California Inst. Technol., (1998))
12. V.E. Zobov, A.A. Lundin J. Exp. Theor. Phys., **131**, 273 (2020).  
<https://doi.org/10.1134/S1063776120060096>
13. F.D. Domínguez, M.C. Rodríguez, R. Kaiser, D. Suter, G.A. Álvarez, Phys. Rev. A, **104**, 012402, (2021).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.012402>
14. V.E. Zobov, A.A. Lundin. J. Exp. Theor. Phys., **135**, 752 (2022)  
<https://doi.org/10.1134/S1063776122110139>.
15. V.E. Zobov, A.A. Lundin. J. Exp. Theor. Phys., **103**, 904 (2006).  
<https://doi.org/10.1134/S1063776106120089>
16. V.E. Zobov, A.A. Lundin. Russ. J. Phys. Chem., B **2**, 676 (2008).
17. H.G. Krojanski, D. Suter, Phys. Rev. Lett. **93**, 090501 (2004).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.090501>
18. H.G. Krojanski, D. Suter, Phys. Rev. Lett., **97**, 150503 (2006).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.150503>.
19. H.G. Krojanski, D. Suter. Phys. Rev. A, **74**, 062319 (2006).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.74.062319>
20. G. Cho, P. Cappellaro, D.G. Cory, C. Ramanathan, Phys. Rev. B **74**, 224434, (2006).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.224434>
21. M.V. Smoluchowski. Phys. Z., **17**, 585, (1916).
22. B.M. Smirnov. *Fizika Fraktal'nykh klasterov*, (Moskva, Nauka (1991)), [in Russian].
23. A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon, Oxford, 1961), Chs. 4,6,10.
24. R.H. Schneder, H. Schmiedel. Phys. Lett. A, **30**, 298 (1969).  
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(69\)91005-6](https://doi.org/10.1016/0375-9601(69)91005-6) Get rights and content.
25. W.K. Rhim, A. Pines, J.S. Waugh. Phys. Rev. B, **3**, 684 (1971).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.684>.
26. P.L. Krapivsky, S. Redner, E. Ben-Naim. *A Kinetic View of Statistical Physics*, (Cambridge University Press (2010)). ISBN-13 978-0-521-85103-9
27. Proceedings of the Sixth Trieste International Symposium on Fractals in Physics. *Fractals In Physics*, (ICTP, Trieste, Italy, July 9-12, (1985)).

28. D.H. Levy, K.K. Gleason. J. Phys. Chem., **96**, 8126, (1992).
29. V.L. Bodneva, A. A. Lundin. JETP, **116**, 1050, (2013).  
[https://doi.org/ 10.1134/S1063776113060022](https://doi.org/10.1134/S1063776113060022).
30. G.A. Álvarez, D. Suter. Phys. Rev. Lett., **104**, 230403 (2010).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.230403>.
31. G.A. Álvarez, D. Suter, R. Kaiser. Science, **349**, 846 (2015).  
<https://doi.org/10.1126/science.1261160>.
32. P.W. Anderson. *Basic Notions of Condensed Matter Physics*, (The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. Advanced Book Program, (1984)).
33. A.A. Lundin, V.E. Zobov. Russ. J. Phys. Chem. B, **15**, № 5, 839 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121050079>
34. S.Y. Umanskii et al. Russ. J. of Phys. Chem. B, **17**, 346 (2023).  
[https://doi.org/ 10.1134/S199079312302032X](https://doi.org/10.1134/S199079312302032X)
35. V.Ye. Kirillov et al. Russ. J. of Phys. Chem. B, **17**, № 6, 1346 (2023).  
[https://doi.org/ 10.31857/S0207401X23110043](https://doi.org/10.31857/S0207401X23110043)
36. Ye.V. Morozov, A.V. Il'ichyov, V.M. Buznik. Russ. J. of Phys. Chem. B, **17** № 6, 1361 (2023).  
[https://doi.org/ 10.31857/S0207401X23110067](https://doi.org/10.31857/S0207401X23110067)
37. A.I. Shushin, S.Ya. Umanskii, Yu.A. Chaikina. Russ. J. Phys. Chem. B, **17**, № 6, 1403, (2023).  
[https://doi.org/ 10.1134/S1990793123040176](https://doi.org/10.1134/S1990793123040176).
38. V.A. Ditkin, A.P. Prudnikov. *Integral'nye Preobrazovaniya i Operatsionnoe Ischislenie*, (Izd-vo Fyz.-Mat. Literaturny (1961)).

===== ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ =====

УДК 544.636 : 620.197.3

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СТАЛИ  
В СОЛЯНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ**

© 2025 г. Я. Г. Авдеев\*, Т. А. Ненашева, А. Ю. Лучкин, А. В. Панова,  
А. И. Маршаков, Ю. И. Кузнецов

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*

*\*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru*

Поступила в редакцию 23.02.2024

После доработки 11.03.2024

Принята в печать 20.03.2024

Изучена кинетика катодного восстановления водорода на низкоуглеродистой стали в 2 М растворе соляной кислоты ( $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), содержащей ингибиторы коррозии — катамин АБ и ИФХАН-92. Определены основные константы скорости стадий выделения газообразного водорода и внедрения атомов водорода в сталь. Добавки катамина АБ и ИФХАН-92 тормозят катодное восстановление водорода и его проникновение в сталь в растворе HCl. Наиболее эффективным ингибитором абсорбции водорода является ИФХАН-92. Ингибирующий эффект данного соединения обусловлен уменьшением отношения концентрации водорода в фазе металла к степени заполнения водородом поверхности. Снижение ингибитором ИФХАН-92 концентрации водорода в объеме металла определяет сохранение пластических свойств сталей при коррозии в растворах HCl. Высокая эффективность ИФХАН-92 как ингибитора катодного восстановления водорода и его абсорбции является результатом хемосорбции данного соединения на поверхности стали и формирования полимолекулярного защитного слоя.

**Ключевые слова:** кислотная коррозия, ингибиторы коррозии, проникновение водорода в металл, триазол, низкоуглеродистая сталь, высокопрочная сталь, соляная кислота.

**DOI:** 10.31857/S0207401X25010033

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] нами было изучено влияние азотсодержащих органических ингибиторов коррозии (ИК) — катамина АБ и ИФХАН-92 на кинетику катодного выделения и внедрения водорода на стали в растворе серной кислоты. Было показано, что эти вещества являются эффективными ингибиторами как коррозионного процесса, так и наводороживания стали. Абсорбция водорода массивом стали может существенно снижать ее механические характеристики, делая металл хрупким. Молекулярный водород образуется через стадию адсорбции атомарного водорода, который частично проникает в объем металла. Теоретические аспекты адсорбции атомарного водорода на металлических материалах различной природы обсуждаются в работах [2–6].

Во многих технологических процессах используются растворы соляной кислоты. Влияние ИК на процесс коррозии широко изучено, но при контакте стальной конструкции с водными рас-

творами кислот помимо коррозионного разрушения может происходить наводороживание металла, что будет сказываться на механических свойствах материала. Особенно это важно для металлических конструкций, работающих под нагрузкой (газо-, нефтепроводы и т.д.). Немногочисленные исследования [7–9] показали, что азотсодержащие органические ИК в кислых средах тормозят скорость внедрения водорода в сталь.

В связи с вышесказанным представляется важным выявить закономерности влияния азотсодержащих органических ИК на кинетику катодного выделения и внедрения в сталь водорода в растворах соляной кислоты. Для настоящего исследования выбраны два ранее изученных ИК — катамин АБ и ИФХАН-92.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Материалы

В качестве рабочих электродов использовали образцы из низкоуглеродистой стали (состав,

мас. %: 0.05 С, 0.03 Si, 0.38 Mn, 0.09 Ni, 0.04 S, 0.035 Р, 0.05 Cr, 0.15 Cu и 0.16 Al) и из высокопрочной стали (состав, мас. %: 0.7 С, 1.52 Si, 0.52 Mn и 0.3 Cr). В качестве фонового электролита использовали водный 2 М раствор HCl, который готовили из концентрированной кислоты марки х.ч. и дистиллята. В электрохимических исследованиях использовали деаэрированные аргоном растворы. Коррозионные испытания проводились при свободном доступе воздуха. В качестве замедлителей коррозии стали использовали промышленно выпускаемый продукт — катамин АБ, являющийся смесью алкилбензилдиметиламмоний хлоридов  $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^-$ , где  $n = 10-18$ ) и ингибитор ИФХАН-92 (производное 3-замещенного 1,2,4-триазола). Ранее было показано [1], что максимальный эффект достигается при концентрации смесевых ингибиторов в растворе  $H_2SO_4$ , составляющем 5 мМ. Из-за низкой растворимости ИФХАН-92 в раствор кислоты его вводили в виде концентрированного этанольного раствора, при этом концентрация этанола в травильном растворе составляла 0.24 моль/л. Все опыты проводили при комнатной температуре —  $(25 \pm 1)^\circ C$ .

## 2.2. Методы

### 2.2.1. Метод биполярного электрода (мембраны)

Скорость внедрения водорода в металл измеряли в ячейке Дебанатана—Стачурского [10, 11]. Использовались мембраны из низкоуглеродистой стали толщиной 0.1 мм, площадь рабочей поверхности —  $4.25 \text{ см}^2$ . Методика подготовки рабочего электрода и проведения эксперимента подробно описана в работе [1].

### 2.2.2. Метод IPZ-анализа

Реакция катодного выделения водорода на железе в кислых средах протекает по механизму разряд — химическая рекомбинация, сдвоенный контроль скорости (или медленный разряд) — необратимая химическая рекомбинация [1, 12, 13]. Метод IPZ-анализа позволяет рассчитать константы скорости основных стадий катодного выделения и внедрения водорода в сталь, используя экспериментальные данные: катодную поляризационную кривую и зависимость тока внедрения водорода в металл от потенциала [12]. Этот метод анализа может быть применен и в тех случаях, когда часть поверхности электрода заблокирована каким-либо адсорбированным веществом, напри-

мер ИК [8]. При этом предполагается, что разряд ионов  $H^+$  происходит на поверхности металла, не занятой адсорбированным атомарным водородом. Введение в раствор ингибитора коррозии не изменяет механизм катодной реакции.

Для расчета констант скорости стадии разряда ионов  $H^+$  ( $k_{1,i}$ ), химической рекомбинации атомов водорода ( $k_r$ ), кинетико-диффузионных констант ( $k$ ), а также степени заполнения водородом поверхности электрода ( $\theta_H$ ) и концентрации диффузионно-подвижного водорода в фазе металла ( $C_H^s$ ), использовали вариант метода IPZ-анализа, который подробно описан в работе [1].

### 2.2.3. Спектроскопия электрохимического импеданса

Исследования адсорбции ИК проводили методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) в трехэлектродной ячейке на вращающемся дисковом электроде ( $n = 1000 \text{ об./мин}$ ) из низкоуглеродистой стали с площадью рабочей поверхности  $0.64 \text{ см}^2$ .

Степень заполнения поверхности ингибитором ( $\theta_{inh}$ ) определяли по формуле

$$\theta_{inh} = \frac{C_{dl}^0 - C_{dl}}{C_{dl}^0 - C_{dl}'}, \quad (1)$$

где  $C_{dl}^0$ ,  $C_{dl}$  и  $C_{dl}'$  — емкость двойного электрического слоя стального электрода в фоновом растворе, в ингибированном растворе и в условиях предельной степени адсорбции ингибитора на металле соответственно.

### 2.2.4. Гравиметрический метод

Скорость коррозии высокопрочной стали определяли по массопотере образцов с площадью рабочей поверхности  $17.6 \text{ см}^2$ :

$$\rho = \Delta m S^{-1} \tau^{-1}, \quad (2)$$

где  $\Delta m$  — изменение массы образца,  $S$  — площадь образца,  $\tau$  — длительность коррозионных испытаний.

Эффективность ингибиторов оценивали по величине степени торможения

$$Z = (\rho_0 - \rho_{inh}) \rho_0^{-1} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $\rho_0$  и  $\rho_{inh}$  — скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой соответственно.



### 2.2.5. Определение количества абсорбированного металлом водорода методом вакуумной экстракции

Концентрацию водорода в объеме высокопрочной стали ( $C_{H\cdot}^v$ ) определяли методом вакуумной экстракции. После коррозионных испытаний образец помещали в сосуд, из которого откачивали воздух до остаточного давления  $1.33 \cdot 10^{-4}$  Па, и нагревали до температуры  $t = 500$  °С. Количество водорода, выделяющееся при нагревании образца в вакууме, оценивали по изменению давления за 10 мин ( $P_{total}$ ), измеряемому манометром Мак-Леода при постоянном объеме вакуумной части системы. Давление выделившегося водорода ( $P_{H_2}$ ) рассчитывали по изменению общего давления ( $P_{total}$ ) по формуле

$$P_{H_2} = P_{total} - P_{correct}, \quad (4)$$

где  $P_{correct}$  — поправка холостого опыта.

Мольную концентрацию атомов водорода в объеме стали рассчитывали по формуле

$$C_{H\cdot}^v = F P_{H_2} V^{-1}, \quad (5)$$

где  $F$  — константа, связанная с объемом аналитической части установки,  $V$  — объем стального образца.

Величины концентрации водорода в объеме металлов приводятся с поправкой на металлургический водород, которая для высокопрочной стали составляет  $2.4 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>.

### 2.2.6. Определение степени защиты стали от наводороживания

Эффективность действия ингибиторов определяли с использованием значений подповерхностной концентрации диффузионно-подвижного водорода ( $C_{H\cdot}^v$ ) методом IPZ-анализа (см. п. 2.2.2)

$$Z_{H\cdot}^s = \left[ (C_{H\cdot}^s - C_{H\cdot,inh}^s) / C_{H\cdot}^{s-1} \right] \cdot 100\%, \quad (6a)$$

и мольной концентрации атомов водорода в объеме стали ( $C_{H\cdot}^v$ ) методом вакуумной экстракции (см. п. 2.2.5)

$$Z_{H\cdot}^v = \left[ (C_{H\cdot}^v - C_{H\cdot,inh}^v) / C_{H\cdot}^{v-1} \right] \cdot 100\%, \quad (6б)$$

где  $C_{H\cdot}^s$  и  $C_{H\cdot,inh}^s$  — подповерхностная концентрация диффузионно-подвижного водорода в фоновом и ингибированном растворах, соответственно;  $C_{H\cdot}^v$  и  $C_{H\cdot,inh}^v$  — мольные концентрации водорода

в объеме стали после выдержки в фоновом и ингибированном растворах соответственно.

### 2.2.7. Определение механических свойств стали (пластичности)

Пластичность высокопрочной стали оценивали на приборе НГ-1-3М, сравнивая число перегибов до разрушения ленточных образцов (длина — 110 мм, ширина — 8 мм, толщина — 0.5 мм) в исходном состоянии ( $\Pi_0$ ) и после их выдержки в рабочем растворе различного состава ( $\Pi$ ). Пластичность стали определяли по формуле

$$p = \frac{\Pi}{\Pi_0} \cdot 100\%. \quad (7)$$

Для исследуемой стали среднее значение  $\Pi_0 = 87$ .

### 2.2.8. Вольтамперометрические исследования

Электрохимические измерения проводили на плоских образцах из высокопрочной стали ( $S = 0.16$  см<sup>2</sup>). Образец выдерживали в исследуемом растворе в течение 30 мин при бестоковом потенциале. Скорость развертки потенциала стального электрода составляла  $0.0005$  В·с<sup>-1</sup>.

### 2.2.9. Рентгенофотоэлектронные исследования поверхности стали

Анализ количественного и качественного состава поверхностных слоев, формируемых ингибиторами на поверхности низкоуглеродистой стали, проводили методом рентгенофотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии на дисковых электродах диаметром 10 мм. Для этого был использован оже-микроскоп НВ 100 производства компании Vacuum Generators (Great Britain), снабженный дополнительной камерой для регистрации РФЭ-спектров.

Были измерены характеристические пики следующих элементов: C(1s), O(1s), Fe(2p), N(1s), Cl(2p). Для количественной оценки были использованы значения сечений фотоионизации соответствующих электронных оболочек, приводимые в работе [14]. Интегральные интенсивности пиков были получены после вычитания фона по методу Ширли [15] и путем подгонки кривых Гаусса (к наблюдаемым пикам) со вкладом компоненты Лоренца. Для расчета толщин пленок использовались интегральные площади под пиками C(1s), O(1s), Fe(2p), N(1s) и Cl(2p).

Важным элементом таких исследований является длительная (до 18 мин) ультразвуковая отмывка в дистиллированной воде или растворах кислот поверхности металлических образцов от ИК. В течение такой процедуры с поверхности образцов, предварительно выдержанных в ингибированном растворе кислоты, удаляются молекулы ИК, удерживаемые на поверхности металла физическими силами. Молекулы ИК, связанные с поверхностью металла химическими силами, в ходе ультразвуковой очистки поверхности не удаляются.

Для электрохимических исследований использовали потенциостаты IPC-PRO MF производства компании Cronas Ltd. (Москва, РФ). В качестве вспомогательного использовали платиновый электрод, в качестве электрода сравнения — хлоридсеребряный. Все электродные потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Кинетика катодного выделения и внедрения водорода в железо в присутствии ингибиторов коррозии

Были получены поляризационные кривые и зависимости скорости внедрения водорода в сталь от потенциала в растворе соляной кислоты и с добавками 5 мМ органических ИК — катамина АБ и ИФХАН-9 (рис. 1). Как видим, в присутствии ИК катодный ток  $i_c$  и скорость внедрения водорода  $i_p$  в металл существенно уменьшаются.

Для расчета констант основных стадий выделения и внедрения водорода в металл в средах, содержащих катамин АБ и ИФХАН-92, необходимо знать степень заполнения поверхности металла самим ингибитором ( $\theta_{inh}$ ). В 2 М растворах HCl, содержащих ИК, для определения  $\theta_{inh}$  использовали метод СЭИ. Стационарные величины  $\theta_{inh}$ , рассчитанные по уравнению (1), составили 0.95 для катамин АБ и 0.99 для ИФХАН-92. Во всех изученных растворах, как фоновом, так и содержащих ИК, с использованием метода IPZ-

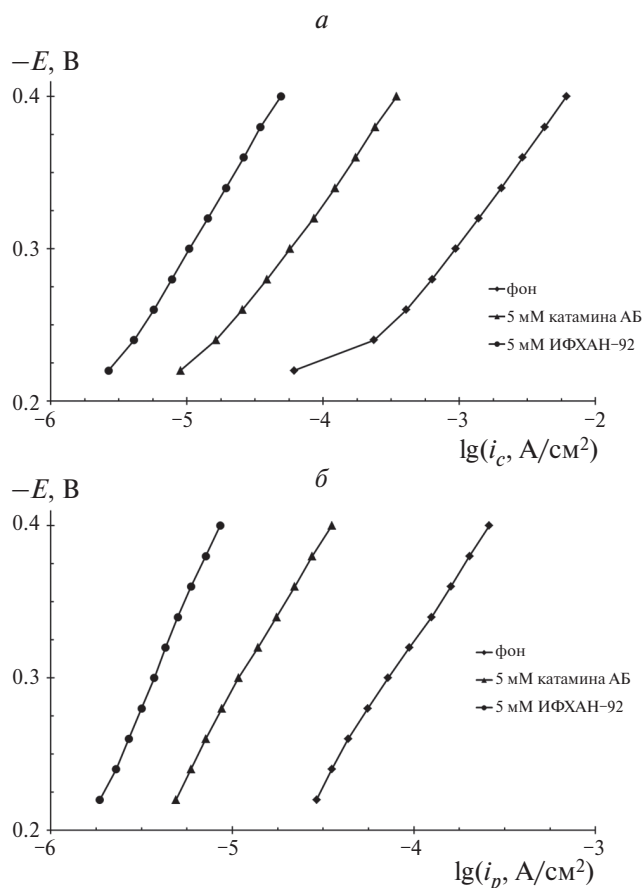


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые на стали (а) и зависимости скорости внедрения в нее водорода от потенциала (б) в 2 М растворе HCl, содержащем 5 мМ ИК.

анализа [1] (рис. 1) были рассчитаны кинетические константы скорости реакции выделения и внедрения водорода в металл (табл. 1).

С использованием значений кинетических констант (табл. 1) были рассчитаны степени заполнения водородом поверхности катодно-поляризуемой стали ( $\theta_H$ ), величины подповерхностной концентрации водорода в металле ( $C_{H^s}$ ), а также степень защиты стали от поглощения водорода ( $Z_{H^s}$ ).

Как следует из табл. 1, введение в раствор соляной кислоты ингибиторов коррозии значительно уменьшает концентрацию водорода в металле.

Таблица 1. Величины кинетических констант, степени заполнения поверхности металла атомами водорода ( $\theta_H$ ), подповерхностной концентрации диффузионно-подвижного водорода ( $C_{H^s}$ ), степень защиты стали от наводороживания ( $Z_{H^s}$ ) при катодной поляризации ( $E = -0.3$  В) стали в 2 М растворе HCl, содержащем 5 мМ ИК

Раствор	$k_{1,i}$ , моль/(см <sup>2</sup> ·с)	$k$ , см <sup>3</sup> /моль	$k_r$ , моль/(см <sup>2</sup> ·с)	$\theta_H$	$C_{H^s}$ , моль/см <sup>3</sup>	$Z_{H^s}$ , %
Фон	$9.73 \cdot 10^{-9}$	$3.5 \cdot 10^5$	$7.5 \cdot 10^{-6}$	3.4	$1.0 \cdot 10^{-7}$	—
Катамин АБ	$1.50 \cdot 10^{-9}$	$2.6 \cdot 10^6$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	3.9	$1.5 \cdot 10^{-8}$	85.0
ИФХАН-92	$1.10 \cdot 10^{-10}$	$2.5 \cdot 10^6$	$6.0 \cdot 10^{-7}$	1.1	$5.5 \cdot 10^{-9}$	94.5

Влияние ИК на степень заполнения поверхности водородом неоднозначное. При введении в раствор HCl добавки 5 мМ катамина АБ величина  $\theta_H$  незначительно возрастает. Это связано с уменьшением константы молизации водорода ( $k_r$ ), что может быть объяснено торможением поверхностной диффузии атомов водорода при адсорбции на металле частиц ингибитора. В присутствии ИФХАН-92 величина  $\theta_H$  уменьшается, поскольку скорость разряда ионов  $H^+$  уменьшается в большей степени, чем скорость молизации атомов H.

Изученные соединения являются ингибиторами не только коррозии, но наводороживания, потому что уменьшают константу скорости разряда ионов  $H^+$  ( $k_{l,i}$ ) и увеличивают кинетико-диффузионную константу ( $k$ ), т.е. изменяют соотношение между величинами  $\theta_H$  и  $C_H^s$  (табл.1). Последний эффект возможно связан с тем, что ИК блокирует центры абсорбции водорода и затрудняет переход атомов H с поверхности в фазу металла.

Катамин АБ и ИФХАН-92 являются эффективными ингибиторами наводороживания. При введении в раствор кислоты 5 мМ этих ингибиторов степень защиты стали от поглощения водорода составляет 85.0% и 94.5% соответственно. Значительное снижение концентрации диффузионно-подвижного водорода в металле должно положительно сказаться на механических свойствах стали, что особенно важно для высокопрочных сталей, склонных к водородному растрескиванию при механических напряжениях.

### 3.2. Влияние ингибиторов коррозии на скорость электродных реакций стали

Введение в раствор соляной кислоты ингибиторов коррозии приводит к снижению скорости катодной и анодной реакций высокопрочной стали (рис. 2). Наблюдаемые углы наклона тафелевских участков анодных кривых ( $b_a$ ) в присутствии катамина АБ и ИФХАН-92 составляют соответственно 0.15 и 0.16 В, что выше значения  $b_a = 0.12$  В, наблюдаемого в фоновой среде. Для катодной реакции этот эффект существеннее, поскольку в присутствии обоих ИК наблюдается предельный ток, хотя в фоновом растворе наклон тафелевского участка катодной поляризационной кривой  $b_c = 0,16$  В. Добавки этих ИК снижают скорость анодного растворения стали, например при  $E = -0.10$  В, в 8.8 и 15 раз для катамина АБ и

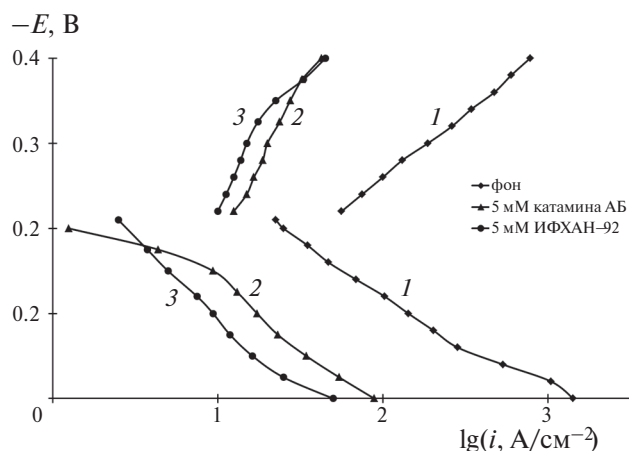


Рис. 2. Поляризационные кривые на высокопрочной стали в 2М растворе HCl (1) с добавками 5 мМ катамина АБ (2) и ИФХАН-92 (3).

ИФХАН-92 соответственно. Скорость катодной реакции при  $E = -0.30$  В уменьшается в присутствии этих ИК соответственно в 9.4 и 13 раз. Видно, что при прочих равных условиях влияние ингибитора ИФХАН-92 на электродные реакции высокопрочной стали существеннее, чем катамина АБ. Проведенные коррозионные исследования это подтверждают.

### 3.3. Влияние ингибиторов на коррозионные и механические свойства высокопрочной стали

Изучение коррозии высокопрочной стали в 2 М растворе HCl показало, что эти ИК уменьшают коррозионную потерю массы металла ( $\rho$ ) и концентрацию водорода в объеме металла ( $C_H^V$ ) (табл. 2). Как видно из этой таблицы минимальные массопотери образцов стали наблюдаются в растворах HCl, содержащих ИФХАН-92. Надо подчеркнуть, что в присутствии 5 мМ ИФХАН-92 пластические свойства металла ( $\rho$ ) практически не изменяются (табл. 2). Следовательно, ИФХАН-92 наиболее эффективен как ингибитор коррозии и наводороживания стали. Полученные результаты согласуются с данными п. 3.1, т.е. оба ингибитора уменьшают как диффузионно подвижную концентрацию водорода ( $C_H^s$ ), так и общее содержание водорода ( $C_H^V$ ) в металле, а ИФХАН-92, как более эффективный ингибитор позволяет сохранить пластичность высокопрочной стали.

### 3.4. Природа адсорбционного взаимодействия ингибитора ИФХАН-92 с поверхностью стали

Для понимания причин эффективного торможения электродных реакций стали ингибитором

Таблица 2. Влияние добавки 5 мМ ИК на коррозию, наводороживание и пластичность высокопрочной стали в 2 М растворе HCl

Раствор	$\rho$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	$Z_{\text{кор}}$ , %	$C_{\text{H}^+}$ , моль/см <sup>3</sup>	$Z_{\text{H}^+}$ , %	$p$ , %
Фон	11.4	—	$3.2 \cdot 10^{-5}$	—	*
Катамин АБ	6.36	44.2	$1.2 \cdot 10^{-5}$	62.7	*
ИФХАН-92	0.59	94.8	$3.9 \cdot 10^{-7}$	87.2	100

\* Полная потеря пластичности.

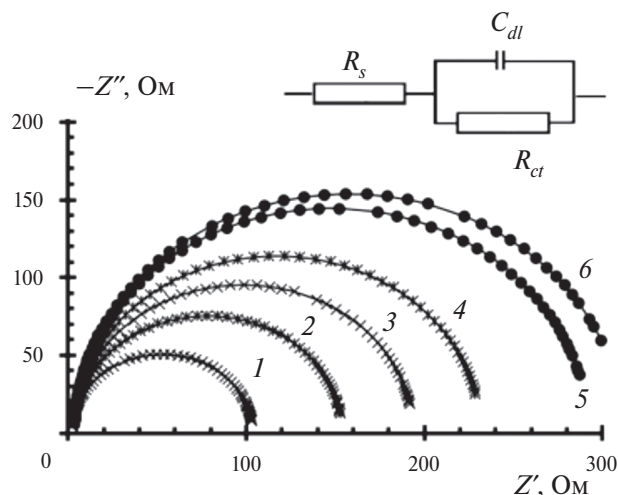
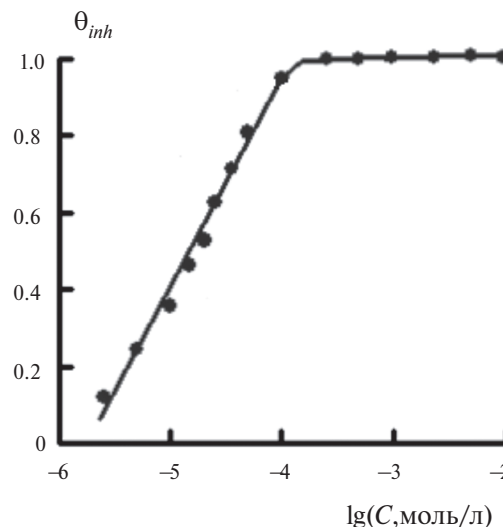


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема и диаграммы Найквиста стального электрода в 2 М растворе HCl (1), снятые после введения в раствор 0.01 мМ ИФХАН-92 с выдержкой (мин): 2 – 5, 3 – 15, 4 – 60, 5 – 120, 6 – 180.

ИФХАН-92 необходимо определить природу адсорбционного взаимодействия последнего с поверхностью стали. В растворах, содержащих ИФХАН-92, для определения  $\theta_{inh}$  использовали метод СЭИ. Спектры импеданса стального электрода в фоновом и ингибированных ИФХАН-92 растворах 2 М HCl, представленные в виде диаграмм Найквиста, являются идеальными полуокружностями и описываются простой эквивалентной схемой (рис. 3), которая включает емкость двойного электрического слоя ( $C_{dl}$ ), сопротивление реакции ( $R_{ct}$ ) и сопротивление раствора ( $R_s$ ) (рис. 3). В растворе кислоты в присутствии ИФХАН-92 увеличение времени выдержки стального электрода приводит к увеличению радиуса годографа, что указывает на медленное протекание адсорбции ингибитора во времени. Зависимость степени заполнения поверхности стали ингибитором ИФХАН-92 от его концентрации в коррозионной среде (изотерма адсорбции) приведена на рис. 4.

Как следует из рис. 4, адсорбция ИФХАН-92 на поверхности низкоуглеродистой стали при

Рис. 4. Изотерма адсорбции ИФХАН-92 на стали ( $E = -0.30$  В) в 2 М растворе HCl.

средних степенях заполнения поверхности металла ингибитором коррозии подчиняется изотерме Темкина:

$$\theta_{inh} = f^{-1} \ln(BC_{inh}), \quad (8)$$

где  $f$  – фактор неоднородности поверхности,  $B$  – константа адсорбционного равновесия,  $C_{inh}$  – концентрация ингибитора в растворе. Рассчитанное значение параметра  $f$  составляет 4.25, а  $B$  равна  $5.31 \cdot 10^5$  л/моль. Свободная энергия адсорбции ( $-\Delta G_{ads}$ ) определена с помощью соотношения

$$-\Delta G_{ads} = RT \ln(55.5B) \quad (9)$$

и составляет 42 кДж/моль.

Полученное значение свободной энергии адсорбции ИФХАН-92 на поверхности низкоуглеродистой стали позволяет предположить хемосорбционный характер взаимодействия поверхности металла и молекул ингибитора, поскольку ( $-\Delta G_{ads}$ ) > 40 кДж/моль [16]. Именно такой характер взаимодействия ингибитора с поверхностью сталей позволяет получать наиболее высокий защитный эффект, что нами и наблюдается.



### 3.5. Состав и структура защитных слоев, формируемых ингибитором ИФХАН-92 на поверхности стали

Ценную информацию о составе и структуре защитных слоев, формирующихся на стали в растворах  $\text{HCl}$ , содержащих ИФХАН-92, можно получить из данных РФЭ-спектроскопии. Исходя из положения сложных пиков  $\text{Fe}(2p_{3/2})$  и  $\text{Fe}(2p_{1/2})$  РФЭ-спектров железа и их сателлитных пиков, наблюдаемых при больших энергиях связи (рис. 5), можно предположить, что на поверхности стали находится слой, состоящий из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $E_{\text{св}} = 710.8$  эВ). На наличие кислорода разных типов указывает спектр  $\text{O}(1s)$ , который можно разложить на три пика (рис. 6), обусловленных адсорбированными молекулами воды ( $E_{\text{св}} = 533.5$  эВ), гидроксильными группами (531.8 эВ) и кислородом, входящим в решетку оксида железа (530.3 эВ).

Несмотря на ультразвуковую (УЗ) отмывку образцов в дистиллированной воде, удаляющую с поверхности металла физически связанные слои ингибитора, сложный РФЭ-спектр  $\text{N}(1s)$  электронов (рис. 7) указывает на наличие на поверхности стали, выдержанной в течение 24 ч в 2 М растворе  $\text{HCl} + 5$  мМ ИФХАН-92, пленки ингибитора. Наблюдаемый спектр  $\text{N}1s$  можно разложить на 2 пика (401.4 и 399.5 эВ) с соотношением  $\sim 1 : (3 \pm 0.5)$ , причем второй пик следует отнести к атомам азота триазольной группы.

Исходя из количественных соотношений РФЭ-спектров атомов поверхности стали, выдержанной в ингибированном растворе  $\text{HCl}$  без и с последующей ультразвуковой очисткой, можно сделать вывод, что на стали формируется органический полимолекулярный слой толщиной более 4 нм. После УЗ-отмывки образцов на поверхности стали

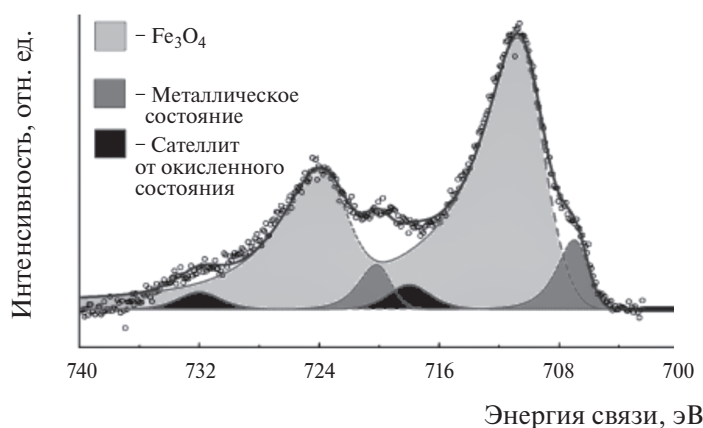


Рис. 5. Стандартный РФЭ-спектр электронов  $\text{Fe}(2p)$  поверхности стали (спин орбитальное расщепление — дуплет), после предварительной адсорбции ингибитора 2 М  $\text{HCl} + 5$  мМ ИФХАН-92 в течение 24 ч.

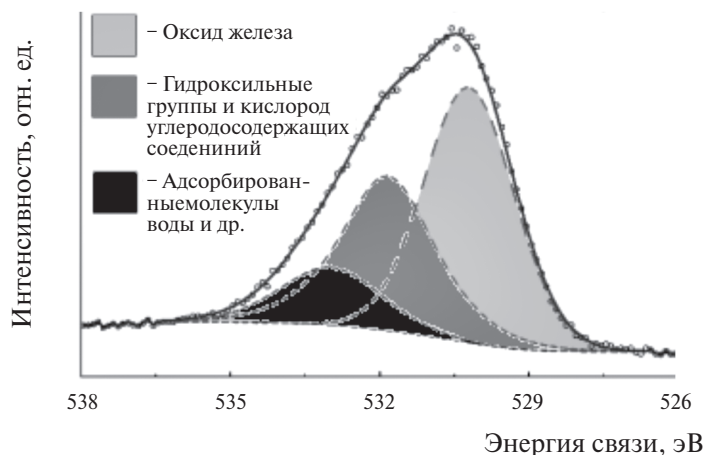
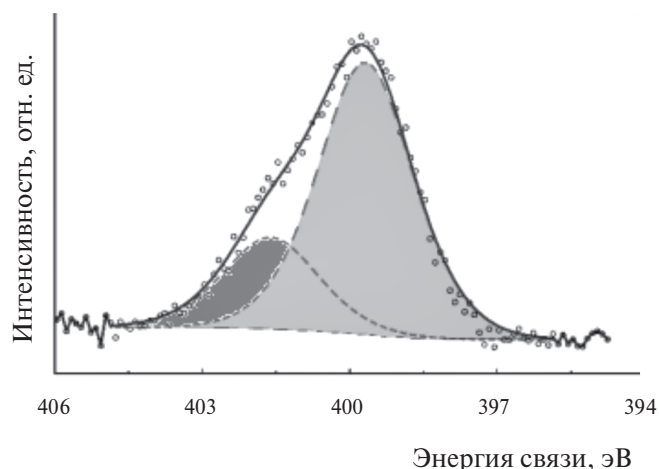


Рис. 6. РФЭ-спектры электронов  $\text{O}(1s)$  поверхности стали после предварительной адсорбции ингибитора 2 М  $\text{HCl} + 5$  мМ ИФХАН-92 в течение 24 ч.



**Рис. 7.** РФЭ-спектры электронов N(1s) поверхности стали после предварительной адсорбции ингибитора 2 М HCl + 5 мМ ИФХАН-92 в течение 24 ч с последующей отмывкой в ультразвуковой ванне.

остается только монослой ингибитора толщиной не более 2 нм. Такой слой прочно удерживается на металле вследствие хемосорбционного взаимодействия поверхностных атомов железа и атомов азота триазольного цикла, входящих в состав ингибитора. Слои ингибитора, лежащие выше хемосорбированного слоя, слабо связаны с ним и между собой физическим взаимодействием и удаляются при такой отмывке. Хемосорбированный слой не удаляется с поверхности металла при УЗ-отмывке и в ходе РФЭ-исследований в условиях глубокого вакуума. В РФЭ-спектре поверхности стали нет пика Cl(2p) электронов, что указывает на отсутствие в составе пленки хлорид-анионов. Поверхность металла под таким слоем окислена до оксида железа, что происходит на стали в ходе отмывки образцов на воздухе.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Добавки ингибиторов катамина АБ и ИФХАН-92 тормозят катодное восстановление водорода и его проникновение в металл при катодной поляризации стали в растворе HCl. С использованием метода IPZ-анализа были рассчитаны кинетические константы обоих процессов как в фоновой среде, так и в присутствии ингибиторов. В присутствии ИК уменьшается скорость реакции разряда ионов  $H^+$  и увеличивается отношение между степенью заполнения водородом поверхности и его концентрацией в фазе металла (кинетики-диффузионная константа). В результате уменьшается количество абсорбированного сталью водорода. Наиболее эффективным ингибитором наводороживания является ИФХАН-92.

2. В результате снижения ингибитором ИФХАН-92 скорости проникновения водорода в сталь пластические свойства последней при коррозии в растворах HCl практически не изменяются и значительно повышается ее устойчивость к растрескиванию.

3. Ингибитор ИФХАН-92 существенно снижает скорость анодного растворения стали в растворе HCl. Этот эффект в сочетании с торможением скорости катодного выделения водорода определяет эффективность ИФХАН-92 как ингибитора кислотной коррозии сталей.

4. Высокая эффективность ингибитора ИФХАН-92 определяется особенностями механизма его защитного действия. При защите сталей в растворах HCl это соединение формирует на металле полимолекулярный защитный слой из молекул триазола толщиной до 4 нм. Монослой триазола, непосредственно примыкающий к металлу, связан с ним химически, вышележащие слои связаны с ним и между собой физическим взаимодействием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдеев Я.Г., Ненашева Т.А., Лучкин А.Ю. и др. // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 1. С. 24.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X24010033>
2. Руденко Е.И., Дохликова Н.В., Гатин А.К. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 7. С. 70.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23070166>

3. *Дохликова Н.В., Озерин С.А., Доронин С.В. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 72.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060024>
4. *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>
5. *Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 72.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22040021>
6. *Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 9.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20090034>
7. *Muralidharan S., Quraishi M.A., Iyer S.V.K.* // Corros. Sci. 1995. V. 37. P. 1739.  
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00068-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00068-U)
8. *Маршаков А.И., Ненашева Т.А., Рыбкина А.А. и др.* // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 1. С. 83.
9. *Hari Kumar S., Vivekanand P.A., Kataraj P.* // Mat. Today: Proceed. 2021. V. 36. P. 898.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.027>
10. *Devanathan M.A.V., Stachurski Z.* // Proc. Royals Soc. Ser. A. Mathematical and Physical Science. 1962. V. 270A. P. 90.  
<https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0205>
11. *Devanathan M.A.V., Stachurski Z.* // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 3. P. 619.  
<https://doi.org/10.1149/1.2426195>
12. *Iyer R.N., Pickering H.W., Zamanzadeh M.* // Ibid. 1989. V. 136. P. 2463.  
<https://doi.org/10.1149/1.2097429>
13. *Popov B.N., Lee J.-W., Djukic M.B.* Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition). Elsevier Inc., 2018. P. 133.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00007-1>
14. *Wagner C.D., Davis L.E., Zeller M.V. et al.* // Surf. Inter. Analysis. 1981. V. 3. P. 211.  
<https://doi.org/10.1002/sia.740030506>
15. *Shirley D.A.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
16. *Harvey T.J., Walsh F.C., Nahlé A.H.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 266. P. 160.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.014>

# KINETICS OF THE REACTION OF HYDROGEN EVOLUTION ON STEEL IN A HYDROCHLORIC ACID SOLUTION CONTAINING CORROSION INHIBITORS

Ya. G. Avdeev\*, T. A. Nenasheva, A. Yu. Luchkin, A. V. Panova,  
A. I. Marshakov, Yu. I. Kuznetsov

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,  
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*\*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru*

The kinetics of cathodic reduction of hydrogen on low-carbon steel in 2 M HCl ( $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) containing corrosion inhibitors – catamine AB and IFKhAN-92 – was studied. The main rate constants for the stages of hydrogen gas evolution and the introduction of hydrogen atoms into steel are determined. The additions of catamine AB and IFKhAN-92 inhibited the cathodic reduction of hydrogen and its permeation into steel in an HCl solution. The most effective inhibitor of hydrogen absorption is IFKhAN-92. The inhibitory effect of this compound is due to a decrease in the ratio of the hydrogen concentration in the metal phase to the degree of hydrogen filling of the surface. IFKhAN-92 reduction of hydrogen concentration in the volume of metal determines the preservation of the plastic properties of steels during corrosion in HCl solutions. The high efficiency of IFKhAN-92, as an inhibitor of cathodic reduction of hydrogen and its absorption, is the result of chemisorption of this compound on the surface of the steel and the formation of a polymolecular protective layer.

**Keywords:** acid corrosion, corrosion inhibitors, hydrogen permeation into metal, triazole, low-carbon steel, high-strength steel, hydrochloric acid

## REFERENCES

1. Ya.G. Avdeev, T.A. Nenasheva, A.Yu. Luchkin et al. Russ. J. Phys. Chem. B, **18**, 111 (2024).  
[https://doi.org/ 10.1134/S1990793124010044](https://doi.org/10.1134/S1990793124010044)
2. E.I. Rudenko, N.V. Dohlikova, A.K. Gatin et al. Russ. J. Phys. Chem. B, **17**(4), 845 (2023).  
[https://doi.org/ 10.1134/S1990793123040164](https://doi.org/10.1134/S1990793123040164)
3. N.V. Dokhlikova, S.A. Ozerin, S.V. Doronin et al. Russ. J. Phys. Chem. B, **16**(3), 461 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030137>
4. N.V. Dokhlikova, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadiy et al. Russ. J. Phys. Chem. B, **15**(4), 732 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040023>
5. N.V. Dokhlikova, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadiy et al. Russ. J. Phys. Chem. B, **16**(2), 361 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020166>
6. N.V. Dokhlikova, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadii et al. Russ. J. Phys. Chem. B, **14**(5), 733 (2020).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793120050036>
7. S. Muralidharan, M.A. Quraishi and S.V.K. Iyer. Corros. Sci., **37**, 1739 (1995).  
[https://doi.org/ 10.1016/0010-938X\(95\)00068-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00068-U)
8. A.I. Marshakov, T.A. Nenasheva, A.A. Rybkina et al. Prot. Met., **43**, 77 (2007).  
[https://doi.org/ 10.1134/S0033173207010110](https://doi.org/10.1134/S0033173207010110)
9. S. Hari Kumar, P.A. Vivekanand, P. Kamaraj. Mat. Today: Proceed., **36**, 898 (2021).  
[https://doi.org/ 10.1016/j.matpr.2020.07.027](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.027)
10. M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski. Proceeding of the royals Society. Ser. A. Mathematical and Physical Science, **270A**, 90 (1962).  
[https://doi.org/ 10.1098/rspa.1962.0205](https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0205)
11. M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski. J. Electrochem. Soc., **3**, 619 (1964).  
[https://doi.org/ 10.1149/1.2426195](https://doi.org/10.1149/1.2426195)
12. R.N. Iyer, H.W. Pickering, M. Zamanzadeh. J. Electrochem. Soc., **136**, 2463 (1989).  
[https://doi.org/ 10.1149/1.2097429](https://doi.org/10.1149/1.2097429)
13. B.N. Popov, J.-W. Lee, M.B. Djukic. Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition), Elsevier Inc., 133 (2018).  
[https://doi.org/ 10.1016/B978-0-323-52472-8.00007-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00007-1)
14. C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller et al. Surf. Inter. Analysis., **3**, 211 (1981).  
[https://doi.org/ 10.1002/sia.740030506](https://doi.org/10.1002/sia.740030506)
15. D.A. Shirley. Phys. Rev. B, **5**, 4709 (1972).  
[https://doi.org/ 10.1103/PhysRevB.5.4709](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709)
16. T.J. Harvey, F.C. Walsh, A.H. Nahlé, J. Mol. Liq., **266**, 160 (2018).  
[https://doi.org/ 10.1016/j.molliq.2018.06.014](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.014)



УДК 538.935

# КВАЗИСТАЦИОНАРНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ АНАЛИЗА ГЕМИНАЛЬНОЙ И БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТАДИЙ РАСПАДА СИНГЛЕТНОГО ЭКСИТОНА НА ПАРУ ТРИПЛЕТОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

© 2025 г. А. И. Шушин\*

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

\*E-mail: shushin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 17.01.2024

После доработки 07.02.2024

Принята в печать 20.02.2024

В работе исследована точность квазистационарного приближения для описания кинетики распада синглетного ( $S_1^*$ ) возбужденного состояния на пару триплетных (Т) экситонов, обратная ТТ-аннигиляция (ТТА) которых контролирует особенности поведения кинетики распада в молекулярных полупроводниках. Исследование проводилось в широком диапазоне времен: и малых, характерных для геминальной стадии ТТА, и больших, типичных для бимолекулярной ТТА. Предложены простые модели процессов, анализ которых показал хорошую точность формул, полученных в рамках квазистационарного приближения, при описании кинетики распада. Также установлена высокая точность интерполяционных формул для кинетических функций, которые объединяют выражения, описывающие кинетику на различных стадиях распада. Предложенные формулы позволили заметно упростить описание экспериментальных результатов.

**Ключевые слова:** распад синглета, триплет-триплетная аннигиляция.

**DOI:** 10.31857/S0207401X25010046

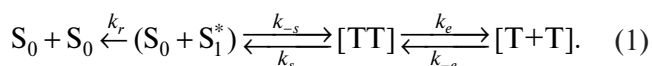
## 1. ВВЕДЕНИЕ

Фотофизические процессы в молекулярных полупроводниках являются очень важными для множества приложений и особенно для разработки эффективных технологий, касающихся преобразования солнечной энергии. Механизмы этих процессов активно исследуются в течение многих лет [1–3]. В частности, обнаружено, что существенное проявление вышеупомянутых фотофизических процессов обычно обусловлено эффективными процессами переноса энергии в исследуемых процессах и, например, эффективной миграцией и взаимодействием синглетных (S) и триплетных (Т) экситонов. Эффективный перенос энергии, в частности, существенно контролирует кинетику флуоресценции, а также ряд важных явлений, сопровождающих этот процесс, таких как ап- и даун-конверсия поглощаемой энергии [1–15].

В нашей работе рассматриваются кинетические особенности очень важного типа этих процессов — спонтанного распада синглетного воз-

бужденного состояния ( $S_1^*$ ) на пару Т-экситонов, называемого в литературе “singlet fission (SF)”. В дальнейшем в статье для обозначения процесса распада синглетного состояния мы будем использовать именно аббревиатуру “SF”. Образующиеся в рассматриваемом процессе пары Т-экситонов, как предполагается, могут либо повторно встречаться (и обратно реагировать путем геминальной ТТ-аннигиляции (g-ТТА)), либо диссоциировать, образуя пары свободных Т-экситонов (и тем не менее аннигилировать путем бимолекулярной ТТА (b-ТТА)). Важно отметить, что в реалистическом пределе малых концентраций Т-экситонов геминальная (кратковременная) и бимолекулярная (долговременная) стадии ТТА-процессов существенно разделены во времени, что приводит и к аналогичному существенному разделению во времени соответствующих геминальной (g-SF) и бимолекулярной (b-SF) стадий общего SF-процесса.

Традиционно SF-кинетика исследуется с использованием кинетической схемы [1–3]



Первая стадия SF-процесса представляет собой переход (со скоростью  $k_{-s}$ ) из начального состояния ( $S_0 + S_1^*$ ) в [TT]-состояние пары взаимодействующих Т-экситонов (далее называемое *s*-состоянием). Эволюция ТТ-пар в [TT]-состоянии контролируется ТТА (со скоростью  $k_s$ ), а также диссоциацией в [Т+Т]-состояние (или *e*-состояние) пары свободных Т-экситонов и повторным захватом в [TT]-состояние со скоростями  $k_e$  и  $k_{-e}$  соответственно. Процесс также сопровождается дезактивацией  $S_1^*$ -состояния со скоростью  $k_r$ .

В рамках этой схемы геминальная g-SF-стадия кинетики (на малых временах) описывается в терминах интенсивности флуоресценции  $I_g(t)$  из состояния  $S_1^*$  на временах, соответствующих их коротковременной, т.е. g-SF-стадии. Что касается долговременной бимолекулярной b-SF-стадии, т.е. интенсивности флуоресценции  $I_b(t)$  на больших временах, эта часть флуоресценции возникает в результате распада  $S_1^*$ -состояний, которые генерируются в результате обратимой бимолекулярной реакции ТТА (в [Т+Т]-состоянии). Экспериментальная SF-кинетика обычно анализируется в терминах нормированной интенсивности флуоресценции из  $S_1^*$ -состояния [1, 2]:

$$y_v(t) = I_v(t)/I_g(0), \quad v = g, b. \quad (2)$$

В этом определении функция  $I_v(t) = k_r n_s^v(t)$  представляет собой интенсивность наблюдаемой флуоресценции,  $n_s^v(t)$  — концентрация возбужденных состояний  $S_1^*$  на стадии  $v$  ( $v = g, b$ ),  $n_s^g(t=0) = n_{s_i}$  — начальная концентрация  $S_1^*$ -состояний и  $y_v(t)$  — соответствующие нормированные заселенности  $S_1^*$ -состояний. Нормировка (2) подразумевает выполнение начального условия:  $y_g(t=0) = 1$ .

Данная работа посвящена анализу кинетических свойств SF-процесса (1) в широком диапазоне времен. Анализ мы будем проводить в рамках модели двух состояний (МДС) [16–18], которая позволяет достаточно точно описать влияние диффузионной миграции Т-экситонов на ТТА и, таким образом, — на SF-кинетику. В рамках МДС эффекты миграции трактуются в терминах переходов между кинетически связанными состояниями: [TT]-состояния взаимодействующих ТТ-пар и [Т+Т]-состояния пар экситонов, совершающих изотропную относительную диффузию в трехмерном (3D) пространстве.

С использованием предложенного подхода получены выражения для g-SF и b-SF кинетических зависимостей  $y_g(t)$  и  $y_b(t)$ . Эти выражения объединены в одну интерполяционную формулу для кинетической зависимости  $y(t)$ , корректно описывающую SF-кинетику как на малых, так и на больших временах. В частности, эта формула позволяет с хорошей точностью описать SF-кинетику, измеренную в пленках, содержащих наночастицы рубрена, распределенных в поливинилово-м спирте [7], в широком диапазоне времен. Полученное выражение для  $y(t)$  предсказывает заметный эффект диффузионно-ассистированной ТТА в форме SF-кинетики, проявляющийся в гладком переходе от кинетической зависимости  $y(t)$  к  $y_b(t)$  с увеличением времени.

## 2. КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ SF-ПРОЦЕССА

В этом разделе в рамках двух моделей проведен анализ кинетики SF-процессов (1) в аморфных молекулярных полупроводниках в широком диапазоне времен, включающем как малые времена, соответствующие геминальным процессам, так и большие, на которых SF-кинетика определяется бимолекулярными процессами.

Следует заметить, что SF-процессы являются спин-селективными (и обуславливают, в частности, магнито-зависимость их кинетики [19]). Кинетика подобных процессов описывается стохастическим уравнением Лиувилля (СУЛ) для спиновой матрицы плотности системы, которое представляет собой сложную систему многих уравнений, описывающих эволюцию большого числа спиновых состояний системы. Для упрощения анализа мы рассмотрим кинетику SF-процессов в реалистичном пределе быстрой спин-решеточной релаксации (в ТТ-парах), обычно реализующимся в процессах в аморфных полупроводниках. Этот предел наблюдается вследствие сильных флуктуаций взаимодействия нулевого поля в Т-экситонах [20], обусловленных миграцией последних по объему образца. В пределе быстрой релаксации, приводящем к почти полному усреднению эффектов спин-селективности, СУЛ существенно упрощается, сводясь к заметно меньшему количеству уравнений для функций (усредненных матриц плотности) [20, 21].

Две упомянутые модели можно представить следующим образом:

1) первая модель представляет собой полуэмпирическую кинетическую модель, основанную на использовании нелинейных кинетических уравнений, правая часть которых является комбинацией вкладов линейных слагаемых, контролирующих коротковременную (геминальную) g-SF-стадию процесса, и нелинейных (квадратичных по концентрации Т-экситонов) слагаемых, определяющих долговременную (бимолекулярную) b-SF-стадию кинетики. Эта модель будет использована для анализа приближений и оценки точности методов трактовки кинетики процессов;

2) вторая модель представляет собой реалистичную модель двух кинетически связанных состояний [16–18], описывающую проявление относительного движения диффундирующих Т-экситонов, которые генерируются при диссоциации ТТ-пар, рожденных в результате первичного распада  $S_1^*$ -состояния со скоростью  $k_{-s}$  (см. (1)).

### Полуэмпирическая кинетическая модель.

В упрощенной формулировке кинетические уравнения полуэмпирической модели, описывающей SF-кинетику в соответствии с кинетической схемой (1) в широком диапазоне времен геминальной и бимолекулярной ТТА-стадий, записываются в виде

$$\begin{aligned} d\bar{n}_s/dt &= -(\bar{k}_r + \bar{k}_{-s})\bar{n}_s + \bar{k}_a\bar{n}_T, \\ d\bar{n}_T/dt &= 2\bar{k}_{-s}\bar{n}_s - k_a\bar{n}_T - 2\bar{k}_a\bar{n}_T. \end{aligned} \quad (3)$$

Уравнения (3) описывают упрощенный вариант SF-процесса (1), в котором не учитывается эффект [ТТ]-состояния взаимодействующих Т-экситонов.

В этих уравнениях  $\bar{n}_s(t)$  и  $\bar{n}_T(t)$  — концентрации возбужденных  $S_1^*$ -состояний и Т-экситонов в образце, соответственно:  $\bar{k}_r$  —  $\bar{k}_{-s}$  — константы скорости, определенные во Введении,  $k_a$  — скорость гобели Т-экситонов, а  $\bar{k}_a$  — константа скорости бимолекулярного ТТА-процесса.

В соответствии с кинетической схемой процесса (1) уравнения (3) необходимо решать с начальным условием

$$\bar{n}_s(t=0) = \bar{n}_{s_i}, \quad \bar{n}_T(t=0) = 0. \quad (4)$$

В работе будет проанализирован наиболее реалистичный предел малых начальных концентраций  $n_{s_i}$ , определяющийся неравенством

$$n_{s_i} \ll \bar{k}_{rs}/\bar{k}_a, \quad (5)$$

в котором  $\bar{k}_{rs} = \bar{k}_r + \bar{k}_{-s}$ .

Важно отметить, что условие (5) гарантирует малость как  $\bar{n}_s(t)$ , так и  $\bar{n}_T(t)$  на всех временах, что, в свою очередь, обуславливает существенное разделение во времени двух стадий SF-процесса, описываемого уравнениями (3): коротковременной, g-SF, и долговременной, b-SF (см. ниже).

В дальнейшем систему уравнений (3) полезно проанализировать в адиабатическом (квазистационарном) приближении, основанном на использовании существенной разницы характерных времен  $\bar{\tau}_g = \bar{k}_{rs}^{-1}$  и  $\bar{\tau}_b = (\bar{k}_a n_{s_i})^{-1}$  соответственно g-SF и b-SF-стадий в пределе (5):

$$\bar{\theta} = \bar{\tau}_g/\bar{\tau}_b = \bar{k}_a n_{s_i}/\bar{k}_{rs} \ll 1. \quad (6)$$

В этом приближении в низшем порядке разложения по малому параметру  $\bar{\tau}_g/\bar{\tau}_b \ll 1$  SF-кинетика представляется в виде суммы двух вкладов: геминального (на малых временах  $t < \bar{\tau}_g$ ) и бимолекулярного (на больших временах  $t > \bar{\tau}_b$ ) [22].

1. *Геминальная стадия.* Вклад этой стадии определяется из решения уравнений (3), полученного в пренебрежении бимолекулярным ТТА-процессом (т.е. при  $\bar{k}_a = 0$ ):

$$\begin{aligned} \bar{n}_s^g(t) &= n_{s_i} e^{-\bar{k}_{rs}t}, \\ \bar{n}_T(t) &\approx 2\bar{k}_{-s} \int_0^t d\tau \bar{n}_s(\tau) = (1 - e^{-\bar{k}_{rs}t}) \bar{n}_T^0. \end{aligned} \quad (7)$$

В этих выражениях  $\bar{k}_{rs} = \bar{k}_r + \bar{k}_{-s}$  и

$$\bar{n}_T^0 = \bar{Y}_T n_{s_i}, \quad (8)$$

где  $\bar{Y}_T = 2\bar{k}_{-s}/\bar{k}_{rs}$ .

Заметим, что начальная концентрация Т-экситонов  $\bar{n}_T^0$  существенно определяется их выходом  $\bar{Y}_T$  в геминальном SF-процессе (при  $t \sim \bar{\tau}_g$ ).

2. *Бимолекулярная стадия.* Бимолекулярный вклад формируется в процессе адиабатической эволюции вышерассмотренной геминальной подсистемы, описываемой уравнениями (3) с  $\bar{k}_a = 0$ . Эволюция обусловлена нелинейными слагаемыми, пропорциональными  $\bar{n}_T^2$ .

В адиабатическом приближении в низшем порядке разложения по  $\bar{\tau}_g/\bar{\tau}_b \ll 1$  эволюция  $\bar{n}_s^b(t)$  определяется стационарным вариантом первого из уравнений (3), в котором  $d\bar{n}_s^b/dt = 0$ :

$$\bar{n}_s^b(t) = (\bar{k}_a/\bar{k}_{rs}) \bar{n}_T^2(t). \quad (9)$$

Подстановка соотношения (9) во второе из уравнений (3) приводит к уравнению, описывающему кинетику эволюции концентрации Т-экситонов [22]:

$$d\bar{n}_T/dt = -k_d\bar{n}_T - 2\bar{K}_a\bar{n}_T^2, \quad (10)$$

причем  $\bar{K}_a = \bar{k}_a\bar{k}_r/\bar{k}_{rs}$ .

В этом уравнении  $\bar{K}_a$  — полная скорость ТТА. Решая уравнение (10), получаем

$$\bar{n}_T(t) = \bar{n}_T/\bar{\Phi}(t), \quad (11)$$

где  $\bar{\Phi}(t) = e^{k_d t} + \bar{\kappa}_a(e^{k_d t} - 1)$  и  $\bar{\kappa}_a = 2(\bar{K}_a\bar{n}_T^0/k_d)$ .

Соответствующая концентрация  $S_1^*$ -состояний  $\bar{n}_s^b(t)$  на бимолекулярной стадии определяется из соотношения (9):

$$\bar{n}_s^b(t) = (\bar{k}_a/\bar{k}_{rs})(\bar{n}_T^0)^2\bar{\Phi}^{-2}(t) = (\bar{K}_a\bar{n}_T^0/\bar{k}_r)\bar{Y}_T^2\bar{\Phi}^{-2}(t). \quad (12)$$

Выражения (7) и (11) для  $\bar{n}_s^g(t)$  и  $\bar{n}_s^b(t)$ , полученные в рамках простой кинетической модели (3), компактно представляются в терминах заселенностей  $S_1^*$ -состояний на геминальной (g-SF) и бимолекулярной (b-SF) стадиях процесса ( $\bar{y}_v(t) = n_s^v(t)/n_{s_i}$ ,  $v = g, b$ ):

$$\bar{y}_g(t) = e^{-k_{rs}t}, \quad y_b(t) = \bar{y}_b^0\bar{\Phi}^{-2}(t), \quad (13)$$

где  $\bar{y}_b^0 = (\bar{K}_a n_{s_i}/\bar{k}_r)\bar{Y}_T^2$  и  $\bar{K}_a = \bar{k}_a\bar{k}_r/\bar{k}_{rs}$ .

3. *Интерполяционная формула.* Полученные кинетические g-SF- и b-SF-функции  $\bar{y}_{g,b}(t)$  могут быть объединены в интерполяционную формулу для  $\bar{y}(t) = n_s(t)/n_{s_i}$ , описывающую оба предела:

$$\bar{y}(t) = (\bar{y}_g(t) + \bar{y}_b^0)\bar{\Phi}^{-2}(t) = \frac{\bar{y}_g(t) + \bar{y}_b^0}{[e^{k_d t} + \bar{\kappa}_a(e^{k_d t} - 1)]^2}. \quad (14)$$

### Диффузионная модель двух состояний

Кинетические уравнения более реалистичной МДС мы сформулируем отдельно для g-SF- и b-SF-стадий.

1. *Геминальная стадия.* В рассматриваемой МДС на g-SF-стадии процесса (1) первичный распад  $S_1^*$ -состояния,  $(S_0 + S_1^*) \leftrightarrow [TT]$ , трактуется как реакция первого порядка. Вторая же стадия,  $[TT] \leftrightarrow [T+T]$ , интерпретируется в приближении двух состояний, развитом ранее [16–18]. В этом приближении пространственная эволюция ТТ-пар моделируется переходами между двумя состояниями: промежуточным [ТТ]-состоянием взаимодействующих экситонов и [Т+Т]-состоянием свободно диффундирующих Т-экситонов.

В МДС зависящая от времени заселенность  $S_1^*$ -состояния,  $y_g(t)$ , контролируется пространственно-временной эволюцией ТТ-пар в [ТТ]- и [Т+Т]-состояниях, описываемой заселенностями  $\sigma(t)$  и  $\rho(r, t)$  этих двух состояний соответственно ( $r$  — межэкситонное расстояние). Заселенности удовлетворяют стохастическому уравнению Лиувилля [19], которое в МДС записывается в форме трех уравнений [16–18]:

$$\begin{aligned} dy_g/dt &= -(k_r + k_{-s})y_g + k_s\sigma, \\ d\sigma/dt &= -(k_s + K_-)\sigma + S_l K_+ \rho_l + k_{-s}y_g, \\ d\rho/dt &= \hat{L}_r \rho + (S_l^{-1} K_- \sigma - K_+ \rho_l)\delta(r-l), \end{aligned} \quad (15)$$

где  $S_l = 4\pi l^2$  — площадь сферической поверхности [ТТ]-состояния радиусом  $l$ ,  $\hat{L} = D_r r^{-2} \partial_r (r^2 \partial_r)$  — радиальная часть оператора относительной диффузии Т-экситонов и  $\rho_l(t) = \rho(l, t)$ .

Члены, пропорциональные  $K_{\pm}$ , представляют переходы между [ТТ]- и [Т+Т]-состояниями [16–18]. Далее мы рассмотрим предел быстрой термализации ТТ-пар в [ТТ]-состоянии, в котором [16–18]

$$K_{\pm} \rightarrow \infty, \quad K_+/K_- = Z_w/l^2, \quad (16)$$

где  $Z_w$  — статистическая сумма в [ТТ]-состоянии.

Схема процесса (1) подразумевает для уравнений (15) выполнение начального условия

$$y_g(t=0) = 1, \quad \sigma(t=0) = \rho(r, t=0) = 0. \quad (17)$$

Уравнения (15) необходимо решать с граничным условием полного отражения для  $\rho(r, t)$  при  $r=l$ :  $\partial_r \rho|_{r=l} = 0$ .

Решение уравнений (15) методом преобразования Лапласа по времени, определяемого как  $\tilde{\varphi}(\varepsilon) = \int_0^\infty dt \varphi(t) e^{-\varepsilon t}$ , дает [16–18]:

$$y_g(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\varepsilon \left[ \varepsilon + k_{rs} - \frac{k_{-s}\kappa_s}{\varepsilon + \kappa_s + k_e + \xi_e(k_e\varepsilon)^{1/2}} \right]^{-1} e^{\varepsilon t}, \quad (18)$$

в котором  $k_{rs} = k_r + k_{-s}$ ,  $\kappa_s = \frac{1}{9}k_s$  — усредненная скорость ТТА,

$$k_e = D_r l / Z_w, \quad \xi_e = (l^2 k_e / D_r)^{1/2}; \quad (19)$$

здесь  $k_e$  — скорость диссоциации [ТТ]-состояния (связанных Т-экситонов), а  $\xi_e$  — безразмерный параметр, определяющий аномальный спад амплитуды геминальной функции  $y_g(t) \sim \xi_e t^{-3/2}$  при больших временах, обусловленный неаналитическим поведением образа Лапласа по времени  $\tilde{y}_g(\varepsilon)$  при малых  $\varepsilon$ :  $\tilde{y}_g(0) - \tilde{y}_g(\varepsilon) \sim \xi_e \varepsilon^{1/2}$  [16–18].



2. *Бимолекулярная стадия.* Кинетика долговременной b-SF-стадии контролируется бимолекулярной ТТА, описываемой уравнением (10):

$$dn_T/dt = -k_d n_T - 2K_a n_T^2 \quad (20)$$

для концентрации Т-экситонов  $n_T(t)$ , реагирующих со скоростью [22]

$$K_a = (4\pi D_r l)(k_r k_s)[k_{rs}(k_e + k_s) - k_{-s} k_s]^{-1}. \quad (21)$$

Как и в ранее проанализированной простой модели (3), в более реалистичной модели (15), в которой учитывается диффузия Т-экситонов, на бимолекулярной стадии (на больших временах) эволюция концентрации  $n_s^b(t)$  может быть определена в квазистационарном (адиабатическом) приближении из соотношения типа (9), представленного в виде [22]

$$k_r n_s^b(t) = K_a n_T^2(t). \quad (22)$$

Используя решение уравнения (20) и соотношение (22), получаем

$$y_b(t) = y_b^0 \Phi^{-2}(t), \quad (23)$$

где  $\Phi(t) = e^{k_d t} + \varkappa_a (e^{k_d t} - 1)$ ,

$$y_b^0 = (K_a n_{s_i} / k_r) Y_T^2, \quad \varkappa_a = 2(K_a n_{s_i} Y_T) / k_d,$$

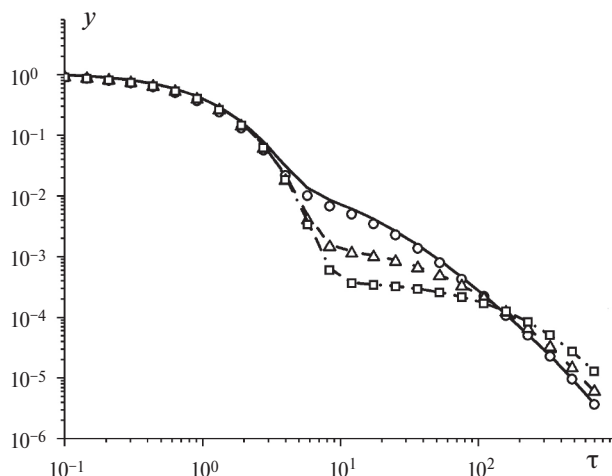
$$Y_T = 2(k_e k_{-s})(k_{rs} k_e + k_r k_s)^{-1}.$$

3. *Интерполяционная формула.* Аналогично упрощенной модели полученные g-SF- и b-SF-функции  $y_{g,b}(t)$  могут быть удобно объединены в интерполяционную формулу для  $y(t) = n_s(t)/n_{s_i}$  (близкую по форме к формуле (14)), воспроизводящую g-SF- и b-SF- [22]:

$$y(t) = (y_g(t) + y_b^0) \Phi^{-2}(t) = \frac{y_g(t) + y_b^0}{[e^{k_d t} + \varkappa_a (e^{k_d t} - 1)]^2}. \quad (24)$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные в рамках упрощенной модели (3), позволяют сделать важные выводы относительно точности адиабатического приближения и, в частности, интерполяционной формулы (14), полученной в рамках этого приближения. Сравнение функций  $\bar{y}(t)$ , найденных путем численного решения уравнений (3), с приближенными функциями, рассчитанными с использованием интерполяционной формулы (14), показывает высокую точность последней даже при немалых значениях начальных концентраций  $S_1^*$ -



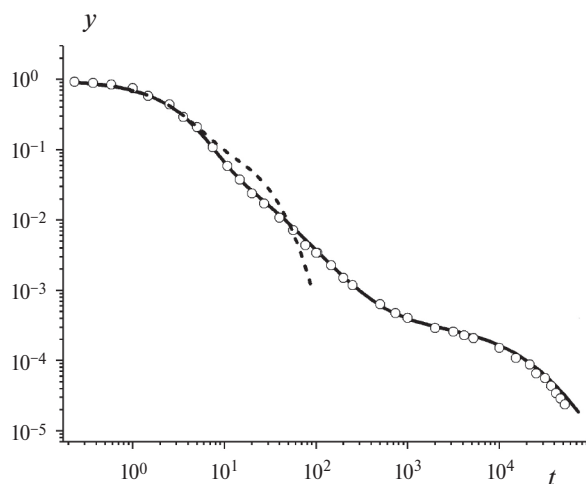
**Рис. 1.** Сравнение точной зависимости кинетической SF-функции  $y(\tau) = \bar{y}(\tau)$  от безразмерного времени  $\tau = k_{rs} t$ , полученной путем численного решения уравнений в рамках простой кинетической модели (3) — линии, с приближенно рассчитанными функциями (точки) с использованием интерполяционной формулы (14) для трех наборов параметров модели:  $\bar{q}_{-s} = \bar{k}_{-s}/\bar{k}_{rs}$ ,  $\bar{q}_d = \bar{k}_d/\bar{k}_{rs}$  и  $\bar{\varepsilon}_a$ , определенных в (10), (11). Используемые три набора параметров, обозначенных в виде векторов  $\mathbf{q} = (\bar{q}_{-s}, \bar{q}_d, \bar{\varepsilon}_a)$ , и соответствующие полученные функции  $y(\tau) = \bar{y}(\tau)$  можно представить как  $\mathbf{q}_1 = (0.2, 0.001, 0.1)$  — сплошные линии и кружки,  $\mathbf{q}_2 = (0.1, 0.001, 0.04)$  — штриховые линии и треугольники,  $\mathbf{q}_3 = (0.1, 0.001, 0.01)$  — штрих-пунктирные линии и квадраты.

состояний  $n_{s_i}$ , соответствующих величинам  $\bar{\theta} = \bar{\tau}_g/\bar{\tau}_b = (\bar{k}_a n_{s_i})/\bar{k}_{rs} < 0.2$  (рис. 1).

Приведенные оценки точности использованного квазистационарного (адиабатического) приближения дают основания предполагать достаточно высокую точность предложенной интерполяционной формулы, выведенной не только в рамках простых моделей типа (3) — формула (14), но и в реалистичной модели (15) — формула (24).

О высокой точности свидетельствует также найденное хорошее согласие теоретической SF-функции, рассчитанной с использованием выражения (24), с SF-функцией, экспериментально измеренной в пленках, содержащих наночастицы рубина диаметром 200 нм [7], в широком диапазоне времен, как показано на рис. 2.

В расчете геминальной кинетической функции использовались параметры диффузионной МДС-модели, которые удобно представлены в виде вектора  $\mathbf{z} = (z_{-s}, z_s, z_r, z_e)$ , где  $z_\alpha = k_\alpha/k_{rs}$  ( $\alpha = -s, s, r, e$ ),  $z_\alpha = k_\alpha/k_{rs}$ , а также параметры  $k_{rs} = k_r + k_{-s}$ ,  $\xi_e$  и безразмерное время  $\tau = k_{rs} t$ . В расчете бимолеку-



**Рис. 2.** Сравнение экспериментальной SF-кинетики [7] (кружки), измеренной в пленках, содержащих наночастицы рубрена с полной кинетической SF-функцией  $y(t)$ , рассчитанной с использованием интерполяционной формулы (24). Штриховой линией показана также характерная геминальная кинетическая функция  $y_g(t)$ , рассчитанная в пренебрежении миграцией Т-экситонов, т.е. для вышеупомянутых параметров диффузионной модели, но при  $\xi_e = 0$  (см. разд. 2 и 3). Функция  $y(t)$  рассчитывалась с единственным подгоночным параметром:  $n_{s_i} l^3 = 3.2 \cdot 10^{-4}$ . Величина  $k_d = 10^{-5}$  нс приведена в работе [7]. Остальные же параметры были ранее найдены при анализе геминальной кинетики SF-процессов обычных пленок рубрена [14, 15]:  $k_{rs} = 0.37$  нс,  $\mathbf{z} = (0.8, 0.16, 0.2, 0.14)$  и  $\xi_e = 1.7$ .

лярной кинетической функции начальная концентрация  $n_{s_i}$  синглетных возбуждений и радиус  $l$  [ТТ]-состояния взаимодействующих ТТ-пар были варьируемыми величинами. Показанная на рис. 2 полная кинетическая кривая зависимости  $y(t) = n_s(t)/n_{s_i}$  рассчитана с использованием интерполяционной формулы (24) и следующих значений параметров:  $k_{rs} = 0.37$  нс,  $\mathbf{z} = (0.8, 0.16, 0.2, 0.14)$  и  $\xi_e = 1.7$ . Также были использованы значения  $l \approx 1.2$  нм и  $(n_{s_i} l^3) = 3.2 \cdot 10^{-4}$ .

На рис. 2 для дополнительной иллюстрации результатов штриховой кривой показана также характерная геминальная кинетическая функция  $y_g(t)$ , рассчитанная в пренебрежении миграцией Т-экситонов, т.е. с теми же параметрами диффузионной модели (МДС), но при  $\xi_e = 0$ . Видно, что игнорирование миграции приводит к существенно различному поведению экспериментальной и теоретической функций  $y_g(t)$ .

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведен анализ точности квазистационарного приближения для расчета кинетических SF функций в широком диапазоне времен, включающих как малые времена, характерные для геминальной стадии g-ТТА (которая существенно контролирует особенности поведения SF-кинетики), так и большие, типичные для бимолекулярной стадии b-ТТА. Сформулированы простые феноменологические модели SF-процессов, анализ которых дал возможность продемонстрировать вполне хорошую точность формул для SF-кинетики, полученных в рамках моделей. Особое внимание уделено анализу точности предложенных интерполяционных формул для кинетических SF-функций. Эти формулы, как оказалось, позволяют с высокой точностью описать ряд экспериментальных результатов, сводя расчеты к простейшим алгебраическим операциям. Особо важными являются формулы, которые дают возможность обобщить результаты на случай реалистичных моделей, например, моделей, описывающих эффект диффузионной миграции Т-экситонов. Показано, что предложенные обобщенные выражения с хорошей точностью описывают недавние экспериментальные исследования кинетики SF-процессов в аморфных пленках рубрена [14, 15], в которых миграция экситонов играет важную роль.

В заключение необходимо заметить, что развитый метод приближенного описания SF-процессов позволяет подробно анализировать сложные эффекты в этих процессах, например магнитные эффекты [19]. Предложенные подходы можно использовать для описания магнитных эффектов в SF-процессах, представляющих интерес для практических применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания (тема № 125012200611-5).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miyata K., Conrad-Burton F.S., Geyer F.L. и др. // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 4261. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00572>
2. Casanova D. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 7164. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00601>
3. Smith M. B., Michl J. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2013. V. 64. P. 361. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040412-110130>

4. *Merrifield R. E.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 4318.  
<https://doi.org/10.1063/1.1669777>
5. *Suna A.* // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. P. 1716.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1716>
6. *Shushin A. I.* // J. Chem. Phys. 2022. V. 156. P. 074703.  
<https://doi.org/10.1063/5.0078158>
7. *Bossanyi D. G., Sasaki Y., Wang S.* // Mater. Chem. C. 2022. V.10, P. 4684.  
<https://doi.org/10.1039/d1tc02955j>
8. *Ветчинкин А. С., Уманский С. Я., Чайкина Ю. А. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 72.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22090102>
9. *Шушин А. И., Уманский С. Я., Чайкина Ю. А.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 7. С. 86.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23070178>
10. *Шушин А. И., Уманский С. Я., Чайкина Ю. А.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 75.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23120105>
11. *Уманский С. Я., Адамсон С. О., Ветчинкин А. С. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 31.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23040143>
12. *Ryansnyanskiy A., Biaggio I.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 193203.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.193203>
13. *Barhoumi T., Monge J. L., Mejatty M. и др.* // Eur. Phys. J. B. 2007. V. 59. P. 167.
14. *Piland G. B., Burdett J. J., Kurunthu D. и др.* // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. P. 1224.  
<https://doi.org/10.1021/jp309286v>
15. *Piland G. B., Burdett J. J., Dillon R. J. и др.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 2312.  
<https://doi.org/10.1021/jz500676c>
16. *Shushin A. I.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 118. P. 197.  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85297-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)85297-0)
17. *Shushin A. I.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 3657.  
<https://doi.org/10.1063/1.460817>
18. *Shushin A. I.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 1954.  
<https://doi.org/10.1063/1.463132>
19. *Steiner U. E., Ulrich T.* // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 514.  
<https://doi.org/10.1021/cr00091a003>
20. *Shushin A. I.* // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 678. P. 283.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.068>
21. *Shushin A. I.* // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. P. 034103.  
<https://doi.org/10.1063/1.5099667>
22. *Shushin A. I.* // Chem. Phys. Lett. 2023. V. 811. P. 140199.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.140199>

# QUASI-STATIONARY APPROXIMATION FOR ANALYZING THE GEMINATE AND BIMOLECULAR STAGES OF SINGLET FISSION IN MOLECULAR SEMICONDUCTORS

A. I. Shushin\*

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

*\*E-mail: shushin@chph.ras.ru*

The work concerns the studying the accuracy of the quasi-static approximation for the calculation of the kinetics of singlet fission (SF) in molecular semiconductors. The SF is known to be accompanied by inverse TT-annihilation (TTA), which essentially controls the specific features of the SF-kinetics. The analysis of the SF-kinetics in the wide time region has been made, which covers both short times usually associated with the stage of geminate TTA and long times typical for the bimolecular TTA. The simple models have been proposed, analysis of which demonstrated good accuracy of formulas, derived within the quasistatic approximation, in the description of SF-kinetics. High accuracy of interpolation formulas, which combine the obtained expressions and allow for describing the kinetics at different stages of the process, is also demonstrated. The proposed formulas are shown to significantly simplify the description of the experimental results.

**Keywords:** singlet fission, triplet-triplet annihilation

## REFERENCES

1. K. Miyata, F. S. Conrad-Burton, F. L. Geyer et al. *Chem. Rev.* **119**, 4261 (2019).  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00572>
2. D. Casanova, *Chem. Rev.* **118**, 7164 (2018).  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00601>
3. M.B. Smith, J. Michl, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 361 (2013).  
<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040412-110130>
4. R.E. Merrifield, *J. Chem. Phys.* **48**, 4318 (1968).  
<https://doi.org/10.1063/1.1669777>
5. A. Suna, *Phys. Rev. B.* **1**, 1716 (1970).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.17166>
6. A.I. Shushin, *J. Chem. Phys.* **156**, 074703 (2022).  
<https://doi.org/10.1063/5.00781587>
7. D.G. Bossanyi, Y. Sasaki, S. Wang, D. Chekulaev, N. Kimizuka, N. Yanai, J. Clark, *J. Mater. Chem. C.* **10**, 4684 (2022).  
<https://doi.org/10.1039/d1tc02955j>
8. A.S. Vetchinkin, S.Ya. Umanskii, Ju.A. Chaikina et al. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16**, 945 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S19907931220501049>
9. A.I. Shushin, S.Y. Umanskii, Y.A. Chaikina. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **17**, 860 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123040176>
10. A.I. Shushin, S.Y. Umanskii, Y. A. Chaikina. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **17**, 1403 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S199079312306021011>
11. S.Y. Umanskii, S.O. Adamson, A.S. Vetchinkin et. al. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* **17**, 346 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S199079312302032X>
12. A. Ryansnyanskiy, I. Biaggio. *Phys. Rev. B.* **84**, 193203 (2011).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.19320313>
13. T. Barhoumi, J.L. Monge, M. Mejatty et al. *Eur. Phys. J. B.* **59**, 167 (2007).
14. G.B. Piland, J.J. Burdett, D. Kurunthu et al. *J. Phys. Chem.* **117**, 1224 (2013).  
<https://doi.org/10.1021/jp309286v>
15. G.B. Pilland, J. Burdett, R.J. Dillon et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2312 (2014).  
<https://doi.org/10.1021/jz500676c>
16. A.I. Shushin. *Chem. Phys. Lett.* **118**, 197 (1985).  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85297-017](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)85297-017)
17. A.I. Shushin. *J. Chem. Phys.* **95**, 3657 (1991).  
<https://doi.org/10.1063/1.46081718>
18. A.I. Shushin. *J. Chem. Phys.* **97**, 1954 (1992).  
<https://doi.org/10.1063/1.46313219>
19. U.E. Steiner, T. Ulrich. *Chem. Rev.* **89**, 514 (1989).  
<https://doi.org/10.1021/cr00091a003>
20. A.I. Shushin. *Chem. Phys. Lett.* **678**, 283 (2017).  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.068>
21. A.I. Shushin, *J. Chem. Phys.* **151**, 034103 (2019).  
<https://doi.org/10.1063/1.509966722>
22. A.I. Shushin. *Chem. Phys. Lett.* **811**, 140199 (2023).  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.140199>



## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА–КИСЛОРОД–ВОДОРОД

© 2025 г. М. В. Гришин, Д. Т. Баймухамбетова, А. К. Гатин,  
С. Ю. Сарвадий, В. Г. Слуцкий\*, В. А. Харитонов

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

\*E-mail: slutsky@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 22.04.2024

После доработки 13.05.2024

Принята в печать 20.05.2024

Выполнены квантовохимические расчеты теплот адсорбции  $H_2$  и  $O_2$  на простейшем электронейтральном кластере  $Au_3$  или отрицательно заряженном кластере золота  $Au_3^-$ . Предложен детальный механизм взаимодействия  $O_2$  с адсорбатом  $(Au_3H_2)^-$  и рассчитана энергетика элементарных реакций взаимодействия, приводящих к образованию  $(Au_3O)^-$  и  $H_2O$  в качестве продуктов. Также рассчитана энергетика элементарных реакций взаимодействия  $(Au_3O)^-$  с  $H_2$ , приводящих к образованию  $Au_3^-$  и  $H_2O$ . На основании расчетов предложено объяснение экспериментальных результатов по взаимодействию водорода и кислорода с наночастицами золота, нанесенными на пиролитический графит. Поскольку находящиеся на графите наночастицы золота заряжены отрицательно, в расчетах содержащим золото наночастицам также придавался отрицательный заряд.

**Ключевые слова:** квантовохимическое моделирование, наночастицы золота, реакции  $H_2$  и  $O_2$ .

**DOI:** 10.31857/S0207401X25010056

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В состав многих применяемых в настоящее время катализаторов входят наночастицы. В частности, наночастицы золота (НЧЗ) содержатся в катализаторах низкотемпературного окисления СО [1], производства винилацетата и винилхлорида [2], изомеризации эпоксидов в ненасыщенные спирты [3], гидрирования карбонильных [4] и нитросодержащих [5] соединений и многих других процессов с участием углеводов.

Расширенное экспериментальное исследование реакций в системе НЧЗ–кислород–водород выполнено в работе [6]. В первой серии экспериментов наночастицы золота размером 2–3 нм наносились методом электродиспергирования [7] на подложку из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и в таком виде размещались в камере туннельного микроскопа, где при комнатной температуре последовательно подвергались следующим воздействиям: 1) кислородом; 2) водородом; 3) повторно  $O_2$ ; 4) повторно  $H_2$ . Время каждого воздействия составляло 30 мин при давлении газов  $10^6$  Торр. После каж-

дого воздействия давление в камере микроскопа понижалось до глубокого вакуума  $10^{10}$  Торр и через 14 ч выдержки при таком давлении измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ) наноразмерной зоны контактирования с золотыми наночастицами золота.

При отсутствии на поверхности частиц адсорбированных атомов О, Н или их комбинаций ВАХ имели S-образную форму, характерную для наноразмерной зоны контакта, образованного проводниками. Появление на ВАХ запрещенной зоны с нулевым током в некотором диапазоне приложенных напряжений свидетельствовало о наличии на поверхности частиц О- или Н-содержащих адсорбатов.

По результатам первой серии экспериментов установлено следующее: 1) через 14 ч после воздействия  $O_2$  на поверхности НЧЗ адсорбированного кислорода обнаружено не было; 2) через 14 ч после воздействия  $H_2$  вольт-амперные характеристики наночастиц имели запрещенную зону, что свидетельствует о наличии Н-содержащих адсорбатов на поверхности НЧЗ; 3) после повтор-

ного воздействия кислородом ВАХ также имели запрещенную зону после выдержки в течение 14 ч, однако ширина запрещенной зоны (0.5–1 эВ) отличалась от ширины запрещенной зоны для адсорбированного водорода (1.5–2 эВ). Это означает, что повторное после  $H_2$  воздействие  $O_2$  приводило к образованию на поверхности частиц золота нового адсорбата, природа которого в работе [6] выявлена не была; 4) наконец, в последнем опыте серии повторное воздействие  $H_2$  приводило после 14-часовой выдержки образца в вакууме к очистке поверхности НЧЗ от любых адсорбатов: около 97% измеренных на наночастицах ВАХ имели S-образную форму, характерную для чистого металла. Реакции, приводящие к удалению адсорбатов при повторном воздействии  $H_2$ , также выявлены не были.

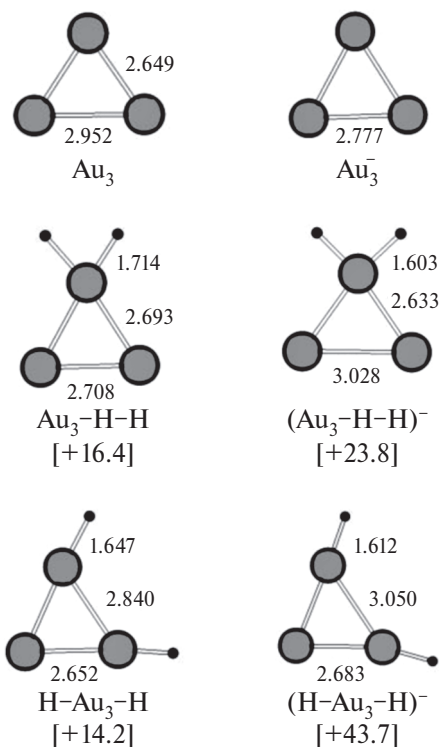
Во второй серии экспериментов определялось влияние материала подложки на адсорбцию кислорода и водорода на отдельной наночастице золота. С этой целью использовавшийся в первой серии опытов вольфрамовый электрод с наноразмерным острием (вторым электродом была наночастица золота на ВОПГ) заменялся на золотой электрод также с наноразмерным острием, а роль второго электрода играла пластина чистого ВОПГ. В этом случае золотое острие моделировало наночастицу золота, находящуюся на массивном золоте. Дальнейший режим проведения опытов полностью совпадал с режимом опытов в описанной выше первой серии, когда наночастицы золота находились на поверхности ВОПГ. По результатам второй серии установлено, что для случая нахождения НЧЗ на массивном золоте все обнаруженные в первой серии (наночастица золота на углероде) эффекты по адсорбции водорода или кислорода отсутствовали. Авторы [6] предположили, что различная реакционная способность НЧЗ на подложке из углерода или золота связана с зарядом наночастиц золота, находящихся на поверхности ВОПГ. Заряд связан с различными значениями работы выхода электрона из графита (4.75 эВ) и золота (5.1–5.5 эВ). Различие приводит к перетеканию электронов от материала с меньшей работой выхода к материалу с большей работой выхода, в результате чего НЧЗ на ВОПГ заряжаются отрицательно. Для случая нахождения НЧЗ на массивном золоте заряд частиц отсутствует.

Влияние заряжения наночастиц золота на их каталитическую активность при окислении СО исследовалось в работах [8, 9]. Заряд на наночастицах создавался путем подачи напряжения на электропроводящую подложку с нанесенными на нее частицами. Экспериментально установлено, что создание на наночастицах как отрицательного, так и положительного заряда ускоряет окисление СО, однако эффект от положительного заряжения превышает эффект от отрицательного. Предложено основанное на квантовохимических расчетах объяснение полученных результатов. В работе [10] исследовалось взаимодействие СО и  $H_2$  с наночастицами золота в присутствии электрического поля. Показано, что в зависимости от направления вектора электрического поля адсорбция молекул из газовой фазы ускоряется или замедляется. Квантовохимическое моделирование адсорбции атома Н на кластерах  $Au_nNi_m$  и  $Au_nCu_m$  выполнено в работе [11].

Цели настоящей работы – получение на базе квантовохимических расчетов данных по теплотам адсорбции  $H_2$  и  $O_2$  на электронейтральных и отрицательно заряженных наночастицах золота, а также данных по энергетике и последовательности элементарных реакций на поверхности отрицательно заряженных НЧЗ при подаче на них водорода, кислорода и снова водорода в описанных выше условиях эксперимента [6]. Расчеты проводились для простейших электронейтральных или отрицательно заряженных наночастиц золота,  $Au_3$  или  $Au_3^-$ , с использованием программного пакета OpenMX-3.7 [12, 13]. Базисными наборами были рекомендованные в [12, 13] наборы для наиболее точных вычислений:  $s3p3d2f1$  для Au,  $s3p2d2$  для O и  $s2p2d1$  для H.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рассчитанные структуры электронейтральных и отрицательно заряженных частиц  $Au_3$  и  $Au_3^-$ , а также структуры изомеров, образующихся при адсорбции  $H_2$  на этих частицах. На этом же рисунке указаны и рассчитанные теплоты адсорбции. Электронейтральные  $Au_3$  и адсорбаты  $Au_3H_2$  моделируют чистые и покрытые адсорбированным водородом наночастицы золота на подложке массивного золота, а отрицательно заряженные  $Au_3^-$  и адсорбаты  $(Au_3H_2)^-$  – наночастицы золота и Н-содержащие адсорбаты на углеродной подложке. Как следует из рис. 1, наиболее



**Рис. 1.** Структуры  $\text{Au}_3$  и  $\text{Au}_3^-$ , а также структуры изомеров электронейтральных и отрицательно заряженных адсорбатов  $\text{Au}_3\text{H}_2$  и  $(\text{Au}_3\text{H}_2)^-$ . Серые метки – Au, черные – H. Расстояния – в Å. Теплоты адсорбции в ккал/моль приведены в квадратных скобках.

устойчивым является отрицательно заряженный изомер  $(\text{H}-\text{Au}_3-\text{H})^-$  с рассчитанной теплотой адсорбции  $Q = 43.7$  ккал/моль, в то время как для электронейтральных изомеров  $\text{Au}_3\text{H}_2$  теплота адсорбции существенно меньше и не превышает 16.4 ккал/моль. Отметим, что рассчитанная для  $(\text{H}-\text{Au}_3-\text{H})^-$  теплота адсорбции  $Q = 43.7$  ккал/моль согласуется с экспериментальной оценкой  $Q_{\text{exp}} \geq 37$  ккал/моль для адсорбции  $\text{H}_2$  на НЧЗ, нанесенных на углеродную подложку [6].

Рассчитанные теплоты позволяют оценить время жизни адсорбатов  $\tau$  на поверхности НЧЗ по формуле Френкеля [14]:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT), \quad (1)$$

где  $\tau_0 = 10-13$  с – характерный период колебаний адсорбата,  $E_a$  – энергия активации десорбции, которая для оценок может быть принята равной теплоте адсорбции  $Q$ . Если время  $t$  пребывания образца в глубоком вакууме много меньше  $\tau$ , то адсорбированный на НЧЗ водород сохраняется на поверхности золота, а если  $t \gg \tau$ , то водород полностью десорбируется и поверхность золота становится чистой. Для случая нахождения НЧЗ

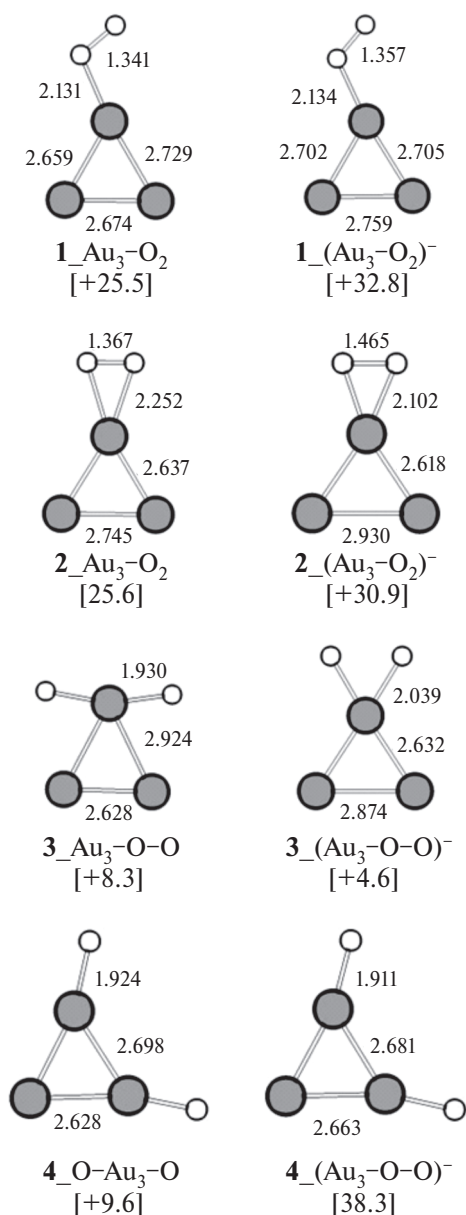
на углеводе  $Q = 43.7$  ккал/моль и в условиях эксперимента из работы [6] ( $t = 14$  ч при комнатной температуре)  $t/\tau \sim 10^{-14}$ . При этом адсорбированный водород должен сохраняться на поверхности НЧЗ, что согласуется с экспериментом и объясняет его. Однако для случая нахождения НПЗ на массивном золоте  $Q = 16.4$  ккал/моль и  $t/\tau \sim 10^6$ . В этом случае водород должен полностью десорбироваться с поверхности НЧЗ, что и наблюдалось в экспериментах.

На рис. 2 приведены рассчитанные структуры изомеров, образующихся при адсорбции  $\text{O}_2$  на электронейтральных частицах  $\text{Au}_3$  (моделирующих НЧЗ на массивном золоте) и отрицательно заряженных частицах  $\text{Au}_3^-$  (моделирующих НЧЗ на графите). Там же приведены и рассчитанные теплоты адсорбции. Так же как и для адсорбции  $\text{H}_2$ , появление на частицах  $\text{Au}_3$  отрицательного заряда приводит к общему увеличению теплоты адсорбции  $\text{O}_2$ . Наибольшей теплотой адсорбции  $Q = 38.3$  ккал/моль обладает отрицательно заряженный изомер  $4_-(\text{O}-\text{Au}_3-\text{O})^-$ . Для такой большой теплоты адсорбции время жизни изомера на 10 порядков превышает время пребывания образца с НЧЗ на подложке из графита в глубоком вакууме,  $t/\tau \sim 10^{-10}$ , и если бы адсорбция  $\text{O}_2$  происходила, то наличие кислорода на НЧЗ было бы экспериментально обнаружено. Однако в экспериментах поверхность золота оставалась чистой. Это означает, что за время воздействия кислорода на образец НЧЗ/графит (30 мин при  $P_{\text{O}_2} = 10^{-6}$  Торр) адсорбции кислорода не происходило. Это возможно лишь в случае, когда адсорбция происходит с некоторой энергией активации  $E_a$ , величину которой можно оценить следующим образом. Для указанных выше параметров воздействия кислорода на НЧЗ каждый поверхностный атом золота испытывает примерно 2000 соударений с молекулами  $\text{O}_2$  за все время воздействия. Для того чтобы при таком числе соударений вероятность адсорбции не превышала 10% (что в экспериментах позволило бы определить поверхность золота как чистую), необходимо выполнение условия

$$0.1 \leq 2000 \exp(-E_a/RT), \quad (2)$$

т.е.  $E_a \geq 6$  ккал/моль.

Что касается адсорбции  $\text{O}_2$  на электронейтральном  $\text{Au}_3$  (моделирующем НЧЗ на массивном золоте), то максимальная теплота адсорбции  $Q = 25.6$  ккал/моль присуща изомеру  $2_-(\text{Au}_3-\text{O}_2)^-$ .



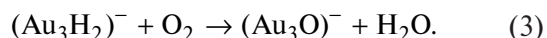
**Рис. 2.** Структуры изомеров электронейтральных и отрицательно заряженных адсорбатов  $\text{Au}_3\text{O}_2$  и  $(\text{Au}_3\text{O}_2)^-$ . Серые метки — Au, белые — O. Расстояния — в Å. Теплоты адсорбции в ккал/моль приведены в квадратных скобках.

Для такой теплоты расчетное соотношение  $t/\tau = 0.2$ , что теоретически означает адсорбцию  $\text{O}_2$  в условиях опыта. Однако в реальном опыте через 14 ч пребывания образца в вакууме адсорбция не была обнаружена. Такое расхождение расчета с экспериментом может быть объяснено ошибкой расчета теплоты адсорбции, поскольку уменьшение  $Q$  всего на 2 ккал/моль приводит к  $t/\tau = 5$ , что достаточно для практически полной десорбции кислорода за 14 ч в глубоком вакууме.

На рис. 3 показан установленный расчетным путем детальный механизм взаимодействия кислорода со стабильным отрицательно заряженным изомером  $(\text{H}-\text{Au}_3-\text{H})^-$ . Там же приведены рассчитанные теплоты элементарных реакций взаимодействия. Взаимодействие кислорода с изомером  $(\text{H}-\text{Au}_3-\text{H})^-$  моделирует аналогичное взаимодействие с отрицательно заряженным гидридом золота, образующим на поверхности образца НЧЗ/графит после экспозиции образца в водород.

В соответствии с рис. 3 во взаимодействии участвуют две молекулы  $\text{O}_2$ . При взаимодействии с первой молекулой  $\text{O}_2$  вначале образуется комплекс  $1_-(\text{H}-\text{Au}_3-\text{H}-\text{O}_2)^-$ . Последующая миграция атома H от атома Au к адсорбированной молекуле  $\text{O}_2$  приводит к образованию энергетически выгодного соединения  $3_-(\text{H}-\text{Au}_3-\text{O}_2\text{H})^-$  с  $\text{HO}_2$ -группой.

Взаимодействие со второй молекулой  $\text{O}_2$  также начинается с образования  $\text{O}_2$ -содержащего комплекса  $4_-(\text{O}_2-\text{H}-\text{Au}_3-\text{O}_2\text{H})^-$ . Однако в этом комплексе атому H энергетически выгоднее мигрировать не к адсорбированной молекуле  $\text{O}_2$ , а к сформированной ранее группе  $\text{HO}_2$  с образованием  $\text{H}_2\text{O}$ -комплекса  $8_-(\text{O}_2-\text{Au}_3-\text{O}-\text{H}_2\text{O})^-$ . Последующая десорбция из этого комплекса  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  приводит к образованию отрицательно заряженного оксида  $(\text{Au}_3\text{O})^-$ . Суммарный тепловой эффект реакции составляет  $Q = 45.1$  ккал/моль.

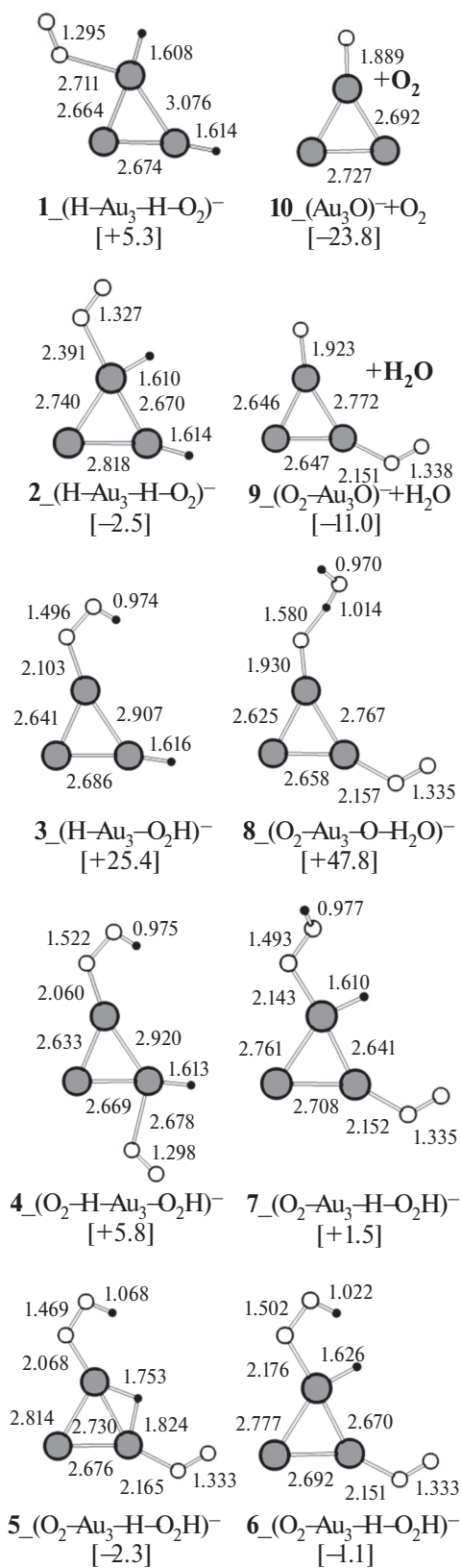


Лимитирующей стадией является десорбция  $\text{O}_2$  из соединения  $9_-(\text{O}_2-\text{Au}_3\text{O})^-$ .

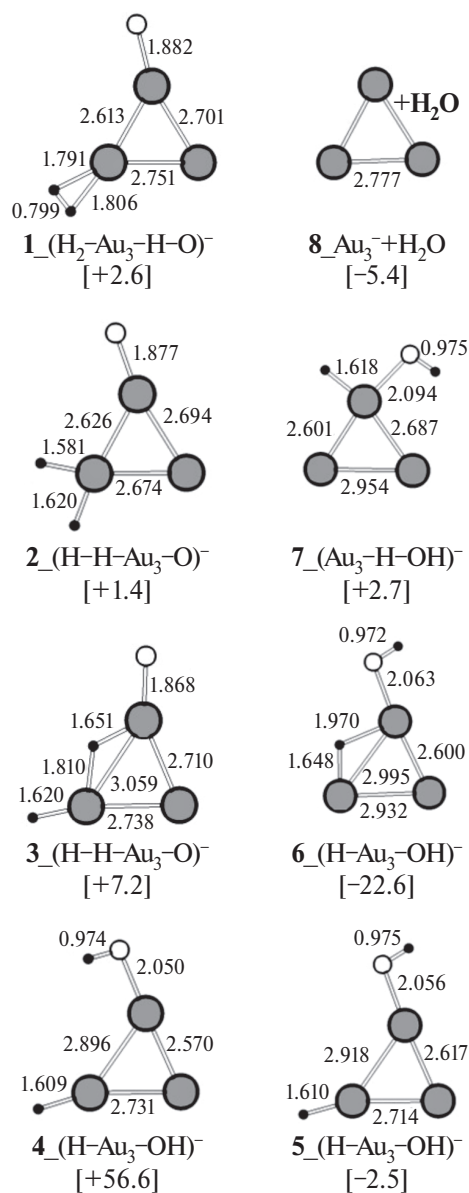
Рисунок 3 поясняет механизм окисления гидридов на поверхности НЧЗ, находящихся на графитовой подложке. В образующемся в итоге оксиде золота каждый атом O связан с одним атомом золота. Именно к таким оксидам относятся полученные и неидентифицированные в работе [6] структуры после взаимодействия кислорода с поверхностными гидридами золота.

Отметим, что при образовании оксида  $(\text{Au}_3\text{O})^-$  из двух связанных с H атомов золота формируется один атом Au связанный с O, а второй атом Au становится свободным от внешних связей. В этом случае свободная от оксидов доля поверхности НЧЗ должна быть равной 50%, что и наблюдалось в экспериментах [6].





**Рис. 3.** Механизм взаимодействия стабильного отрицательно заряженного адсорбата (H-Au<sub>3</sub>-H)<sup>-</sup> с двумя молекулами O<sub>2</sub>. Серые метки – Au, белые – O, черные – H. Расстояния – в Å. Теплоты элементарных реакций в ккал/моль приведены в квадратных скобках.

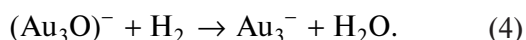


**Рис. 4.** Механизм взаимодействия отрицательно заряженного оксида (Au<sub>3</sub>O)<sup>-</sup> с молекулой H<sub>2</sub>. Серые метки – Au, белые – O, черные – H. Расстояния – в Å. Теплоты элементарных реакций в ккал/моль приведены в квадратных скобках.

Рисунок 4 демонстрирует установленный в расчетах механизм взаимодействия H<sub>2</sub> с отрицательно заряженным оксидом (Au<sub>3</sub>O)<sup>-</sup>. На этом же рисунке приведены и теплоты элементарных реакций. Взаимодействие (Au<sub>3</sub>O)<sup>-</sup> с H<sub>2</sub> моделирует завершающий этап экспериментов [6], когда сформированный ранее на образце НЧЗ/графит оксид золота подвергался воздействию водорода.

В соответствии с рис. 4, вначале на свободном от кислорода атоме золота образуется комплекс 1\_ (H<sub>2</sub>-Au<sub>3</sub>-O)<sup>-</sup>. Последующая диссоциация H<sub>2</sub>

в комплексе приводит к образованию гидрида  $2_-(\text{H}-\text{H}-\text{Au}_3-\text{O})^-$ . Затем миграция одного из атомов H к атому кислорода приводит к образованию гидроксила  $4_-(\text{H}-\text{Au}_3-\text{OH})^-$ , а миграция второго атома H к атому O приводит к образованию воды и восстановленного чистого кластера  $\text{Au}_3$ : Суммарный тепловой эффект реакции  $Q = 40.0$  ккал/моль.



Лимитирующей стадией является миграция атома H от атома Au в группе Au—H (соединение 5) к атому Au в группе Au—OH (соединение 6).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе квантовохимических расчетов предложено объяснение полученных нами ранее экспериментальных данных по взаимодействию водорода и кислорода с наночастицами золота, размещенными на подложках из углерода или массивного золота. Наночастицы золота, размещенные на массивном золоте, электронейтральны, а НЧЗ подложке из углерода обладают отрицательным зарядом, поскольку работа выхода электронов из золота превышает работу выхода электронов из углерода. В расчетах механизм взаимодействия  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  с электронейтральными или отрицательно заряженными наночастицами золота, а также энергетика элементарных реакций определялись на примерах реакций простейших НЧЗ и  $\text{Au}_3^-$ . По результатам расчетов установлено следующее:

1. Теплота адсорбции  $\text{H}_2$  на  $\text{Au}_3^-$  составляет  $Q = 43.7$  ккал/моль, в то время как теплота адсорбции  $\text{H}_2$  на  $\text{Au}_3$  существенно ниже и не превышает 16.4 ккал/моль. При  $Q = 43.7$  ккал/моль время жизни адсорбата на адсорбирующей поверхности с комнатной температурой составляет  $\tau \sim 10^{15}$  ч. В этом случае через 14 ч после завершения воздействия водорода на образец НЧЗ/графит практически вся поверхность НЧЗ должна быть покрыта адсорбированным водородом, что согласуется с экспериментом [6] и объясняет его. Однако при  $Q = 16.4$  ккал/моль  $\tau < 10^{-4}$  ч и после 14 ч выдержки в течение 14 ч поверхность НЧЗ в образце НЧЗ/массивное золото должна полностью очиститься от водорода, что также согласуется с экспериментом [6] и объясняет его.

2. Теплота адсорбции  $\text{O}_2$  на  $\text{Au}_3$  составляет  $Q = 38.6$  ккал/моль при энергии активации адсорбции  $E_a \geq 6.0$  ккал/моль. Наличие указанной энергии активации предотвращает адсорбцию  $\text{O}_2$  в условиях эксперимента [6], чем и объясняется свободная от кислорода поверхность золота в системе НЧЗ/графит через 14 ч после завершения воздействия кислорода [6].

В пределах точности расчета теплота адсорбции  $\text{O}_2$  на  $\text{Au}_3$  составляет  $Q = 23.6$  ккал/моль. При  $Q = 23.6$  ккал/моль время жизни адсорбата составляет  $\tau \sim 3$  ч. В этом случае через 14 ч после завершения воздействия кислорода на образец НЧЗ/массивное золото практически вся поверхность НЧЗ должна быть свободной от кислорода, что также согласуется с экспериментом [6] и объясняет его.

3. Установлен детальный механизм взаимодействия кислорода с отрицательно заряженным гидридом золота  $(\text{Au}_3\text{H}_2)^-$ . Показано, что продуктами взаимодействия являются отрицательно заряженный оксид золота  $(\text{Au}_3\text{O})^-$  и вода. Рассчитана энергетика элементарных реакций, приводящих к образованию  $(\text{Au}_3\text{O})^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Взаимодействие  $\text{O}_2$  с  $(\text{Au}_3\text{H}_2)^-$  моделирует взаимодействие  $\text{O}_2$  с отрицательно заряженным гидридом золота, образующимся на поверхности образца НЧЗ/графит после экспозиции образца в водородной среде [6].

4. Установлен детальный механизм взаимодействия  $\text{H}_2$  с отрицательно заряженным оксидом золота  $(\text{Au}_3\text{O})^-$ . Взаимодействие приводит к восстановлению золота и образованию воды. Рассчитана энергетика элементарных реакций, приводящих к образованию  $\text{Au}_3^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Взаимодействие  $\text{H}_2$  с  $(\text{Au}_3\text{O})^-$  моделирует взаимодействие  $\text{H}_2$  с отрицательно заряженным оксидом золота, образующимся на поверхности образца НЧЗ/графит в результате последовательной подачи на образец сначала водорода, а затем кислорода [6].

Полученные в настоящей работе данные могут быть использованы для моделирования взаимодействия водорода и кислорода как с электрически заряженными наночастицами золота, так и с электрически заряженным массивным золотом. Для массивного золота заряд может создаваться путем подачи на него электрического напряжения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wittstock A., Zielasek V., Biener J., Friend C.M., Baumer M. // Science. 2010. V. 327. P. 319.  
<https://doi.org/10.1126/science.1183591>
2. Raptis C., Garcia H., Stratakis M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 3133.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200805838>
3. Taylor S.F.R., Sa J., Hardacre C. // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 119.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201000337>
4. Zhu Y., Tian L., Jiang Z. et al. // J. Catal. 2011. V. 281. P. 106.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.007>
5. Corma A., Serna P. // Science. 2006. V. 313. P. 332.  
<https://doi.org/10.1126/science.1128383>
6. Гатин А.К., Гришин М.В., Гуревич С.А. и др. // Изв. АН. Сер. Хим. 2014. № 8. С. 1696.
7. Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Kouznetsov V.M. et al. // J. Vac. Sci. Techn. B. 2000. V. 18. P. 1402.  
<https://doi.org/10.1116/1.591393>
8. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 3.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060048>
9. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 3.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23010053>
10. Grishin M.V., Gatin A.K., Kharitonov V.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. № 2. P. 211.  
<https://doi.org/10.1134/S199079312232001X>
11. Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 72.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22040021>
12. Ozaki T. // Phys. Rev. B. 2003. V.67. 155108  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155108>
13. Ozaki T., Kino H. // Phys. Rev. B. 2004. V.68.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113>
14. Розанов Л.Н. Вакуумная техника. 2-е изд. М.: Высш. шк., 1990.

## QUANTUM CHEMICAL SIMULATION OF REACTIONS IN A NANOGOLD–OXYGEN–HYDROGEN SYSTEM

M. V. Grishin, D. T. Baimukhambetova, A. K. Gatin,  
S. Yu. Sarvadii, V. G. Slutskii\*, V. A. Kharitonov.

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

*\*E-mail: slutsky@chph.ras.ru*

Quantum chemical calculations are performed to determine the heats of adsorption of  $H_2$  and  $O_2$  on the simplest electrically neutral  $Au_3$  cluster or the negatively charged  $Au_3^-$  cluster. A detailed mechanism is proposed for reaction between  $O_2$  and  $(Au_3H_2)$  adsorbate, and the energy budget for the elementary reactions producing  $(Au_3O)^-$  and  $H_2O$  is calculated. The energy budget is also calculated for the elementary steps involved in the reaction between  $(Au_3O)^-$  and  $H_2$  producing  $Au_3^-$  and  $H_2O$ . Based on the calculated results, an explanation is proposed for the experimental data on interaction of hydrogen and oxygen with gold nanoparticles deposited on pyrolytic graphite. Since the gold nanoparticles located on graphite are negatively charged, the calculations are performed accordingly for negatively charged gold-containing particles.

**Keywords:** quantum chemical simulation, nanogold, reactions  $H_2$  and  $O_2$

### REFERENCES

1. A. Wittstock, V. Zielasek, J. Biener, C.M. Friend, M. Baumer. *Science*. **327**, 319(2010).  
<https://doi.org/10.1126/science.1183591>
2. C. Raptis, H. Garcia, M. Stratakis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 3133(2009).  
<https://doi.org/10.1002/anie.200805838>
3. S.F.R. Taylor, J. Sa, C. Hardacre. *ChemCatChem*. **3** 119 (2011).  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201000337>
4. Y. Zhu, L. Tian, Z. Jiang, S. Pei, S. Xie, M. Qiao, K. Fan. *J. Catal.* **281**, 106(2011).  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.007>
5. A. Corma, P. Serna. *Science*. **313**, 332(2006).  
<https://doi.org/10.1126/science.1128383>
6. A.K. Gatin, M.V. Grishin, N.V. Dokhlikova, A.A. Kirsankin, N.N. Kolchenko, V.A. Kharitonov, B.R. Shub, S.A. Gurevich, V.M. Kozhevin, D.A. Yavsin, T.N. Rostovshchikova. *Russian Chemical Bulletin*. **63**(8) 1696(2014).  
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0655-y>
7. V.M. Kozhevin, D.A. Yavsin, V.M. Kouznetsov, V.M. Busov, V.M. Mikushkin, S.Yu. Nikonov, S.A. Gurevich, A. Kolobov. *J. Vac. Sci. Techn. B*. **18**, 1402(2000).  
<https://doi.org/10.1116/1.591393>
8. M.V. Grishin, A. K. Gatin, V.G. Slutskii, A.S. Fedotov, V.A. Kharitonov, B.R. Shub. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. **16**(3), 395(2022).  
<https://doi.org/10.1134/s1990793122030150>
9. M.V. Grishin, A. K. Gatin, V.G. Slutskii, A.S. Fedotov, V.A. Kharitonov, B.R. Shub. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. **17**(1), 49(2023).  
<https://doi.org/10.1134/s1990793123010050>
10. M.V. Grishin, A.K. Gatin, V.A. Kharitonov, S.A. Ozerin, S.Yu. Sarvadii, B.R. Shub. // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. **16**(2), 211(2022).  
<https://doi.org/10.1134/S199079312232001X>
11. N.V. Dokhlikova, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadii, S.A. Ozerin, E.I. Rudenko, M.V. Grishin, B.R. Shub. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. **16**(4), 722(2022).  
<https://doi.org/10.1134/s1990793122040042>
12. T. Ozaki. *Phys. Rev. B*. **67**, 155108(2003).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155108>
13. T. Ozaki, H. Kino. *Phys. Rev. B*. **69**, 195113(2004).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113>
14. L.N. Rosanov. *Vakuumnaya Tehnika*, 2-nd Edition. Moscow, Vysshaya Shkola, 1990. 220 P. [in Russian].



УДК 536.46

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ И МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ГОРЕНИЕ В СИСТЕМЕ (Ti + 2B) + (Ti + C) + x(Fe + Co + Cr + Ni + Al)

© 2025 г. Н. А. Кочетов\*

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черногловка, Россия**\*E-mail: kolyan\_kochetov@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.12.2023

После доработки 18.04.2024

Принята в печать 22.04.2024

В работе проведено исследование влияния содержания металлической связки Fe + Co + Cr + Ni + Al и механической активации (МА) на скорость горения, удлинение образцов в процессе синтеза, выход смеси и размер композитных частиц после МА, морфологию и фазовый состав продуктов горения активированных смесей в системе (Ti + 2B) + (Ti + C) + x(Fe + Co + Cr + Ni + Al). В процессе МА смесей образуется высокоэнтропийный сплав – твердый раствор на основе  $\gamma$ -Fe с ГЦК-решеткой. Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получен композитный материал, состоящий из керамики и высокоэнтропийного сплава. Механическая активация увеличивает максимальное содержание металлической связки в смеси, при котором СВС осуществляется при комнатной температуре, от 60% до 80%. После МА возрастают удлинение образцов продуктов и скорость горения (в случае наличия металлической связки) смесей (Ti + 2B) + (Ti + C) + x(Fe + Co + Cr + Ni + Al). В случае смеси (Ti + 2B) + (Ti + C) без связки скорость горения уменьшается после МА. С ростом содержания металлической связки Fe + Co + Cr + Ni + Al в смесях (Ti + 2B) + (Ti + C) увеличивается размер композитных частиц после МА, уменьшаются скорость горения, выход активированной смеси и удлинение образцов продуктов реакции МА-смесей. Для исходных смесей зависимость удлинения образцов продуктов горения от содержания связки не-монотонна, имеет максимум.

**Ключевые слова:** горение, механическая активация, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, высокоэнтропийный сплав, кермет, карбид и диборид титана.

DOI: 10.31857/S0207401X25010063

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе TiB<sub>2</sub> и TiC востребованы благодаря таким свойствам, как высокие значения модуля упругости (более 450 ГПа) и твердости (более 25 ГПа), достаточно небольшие значения плотности (4.52 и 4.93 г/см<sup>3</sup> соответственно), хорошая устойчивость к окислению и повышенным температурам [1–3]. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) дает возможность получить керамические материалы на основе карбида и диборида титана за одну технологическую операцию [3]. Горение порошковых смесей титана с бором исследовалось в работах – [4, 5], а титана с углеродом – в работах [6–10].

Для изменения реакционной способности и свойств порошковых смесей часто используется

метод механической активации (МА) [11–16]. Закономерности горения активированных порошков титана с углеродом исследовались в работах [17, 18], а титана с бором – в работах [19, 20].

Высокоэнтропийные сплавы (МВЭС), содержащие пять и более металлических компонентов, которые могут образовывать однофазный кристаллический сплав, являются новым классом материалов, обладающих уникальной микроструктурой и привлекательными свойствами [21–24]. Система Fe–Cr–Co–Ni–Al, относящаяся к семейству ВЭС на основе переходных 3d-металлов, вызывает интерес благодаря высоким значениям прочности на растяжение и пластичности [25], предельной деформации разрушения при пониженных и даже криогенных температурах [26],

прочности и твердости [27] и сверхпластичности [28].

Высокоэнтропийные сплавы получают следующими методами: индукционного плавления [21, 29], электродугового плавления в вакууме [30, 31], механического сплавления или механического активирования (МА) [32, 33] и др. Опубликованы работы, в которых для получения ВЭС используют метод СВС [20, 34, 35].

Широкое применение находят металлокерамические материалы, сочетающие в себе свойства металлических сплавов и керамики. Материалы на основе металлокерамики часто применяют в качестве высокотемпературных конструкционных материалов, режущего инструмента, износостойки материалов и т.д. [36–38]. Публикуются исследования, в которых в качестве связующего в металлокерамике используют ВЭС и получают такие материалы, как  $\text{TiB}_2\text{--CoCrFeNiAl}$  [20, 39],  $\text{TiB}_2\text{--CoCrFeNiTiAl}$  [40],  $\text{TiB}_2\text{--TiC--CoCrFeNiTiAl}$  [41]. Предполагается, что эти материалы положили начало новому семейству металлокерамики [42].

В настоящей работе были поставлены следующие цели: синтезировать кермет с высокоэнтропийной связкой  $\text{TiB}_2\text{--TiC--FeCoCrNiAl}$  методом СВС и исследовать влияние механической активации и содержания связки на процесс синтеза.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошок алюминия марки АСД-4 со средним размером частиц 10 мкм, порошок никеля марки НПЭ-1 со средним размером частиц 150 мкм, порошок карбонильного радиотехнического железа марки Р-10 со средним диаметром частиц 3.5 мкм, порошок хрома марки ПХ-1М с размером частиц менее 125 мкм, порошок кобальта марки ПК-1у с размером частиц менее 71 мкм, порошок бора черный, аморфный с размером частиц менее 1 мкм, порошок титана марки ПТМ-1 со средним размером частиц 120 мкм и порошок сажи марки П-803 дисперсностью 1–2 мкм.

В порошковую смесь  $(\text{Ti}+2\text{B}) + (\text{Ti}+\text{C})$  состава 60 мас.%.  $\text{Ti} + 2\text{B}$  и 40 мас.%  $\text{Ti} + \text{C}$  добавлялась высокоэнтропийная связка  $\text{Fe}+\text{Co}+\text{Cr}+\text{Ni}+\text{Al}$  (все металлы связки в эквимольном соотношении, т.е.  $\text{Fe} - 22.12$  мас.%,  $\text{Co} - 23.34$  мас.%,  $\text{Cr} - 20.6$  мас.%,  $\text{Ni} - 23.25$  мас.%,  $\text{Al} - 10.69$  мас.%).

Содержание связки варьировалось от 0 до 90 мас.%. Смеси порошков  $(\text{Ti} + 2\text{B}) + (\text{Ti} + \text{C}) + x(\text{Fe} + \text{Co} + \text{Cr} + \text{Ni} + \text{Al})$  готовили путем перемешивания исходных компонентов в фарфоровой ступке в заданном количестве (значение  $x$  менялось от 0 до 90 мас. %). Связку  $\text{Fe}+\text{Co}+\text{Cr}+\text{Ni}+\text{Al}$  для удобства будем обозначать как 5Ме.

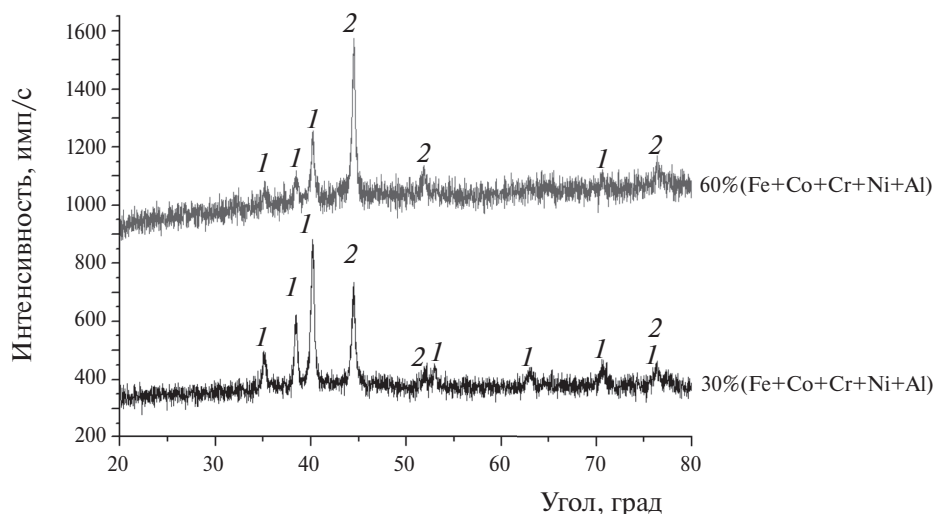
Механическая активация порошковых смесей осуществлялась в механоактиваторе АГО-2 с водяным охлаждением при ускорении 90 g с использованием стальных шаров диаметром 9 мм в воздушной атмосфере. Соотношение массы шаров к массе порошка в барабанах активатора составляло 20:1, продолжительность активации – 5 мин.

Для исследования процесса горения из исходных и активированных порошков методом холодного двухстороннего прессования получали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 12–17 мм. Масса образцов варьировалась от 2 до 4 г, давление прессования – 95–130 Кг/см<sup>2</sup>. Масса образцов возрастала с увеличением содержания ВЭС в смеси для поддержания значений относительной плотности в интервале 0.56–0.6.

Процесс горения спрессованных образцов осуществлялся в камере постоянного давления в инертной среде аргона при давлении 760 Торр [11, 13, 15, 17, 19, 20, 34, 35]. Видеозапись процесса велась через смотровое стекло на видеокамеру. При покадровом просмотре видеозаписей процесса горения образцов определялась их скорость горения. Синтез инициировался нагретой вольфрамовой спиралью через поджигающую таблетку состава  $\text{Ti} + 2\text{B}$  с верхнего торца образца для обеспечения стабильных условий зажигания. За относительное удлинение сгоревших образцов принималось отношение их высоты к высоте исходных образцов. Значения давления прессования, относительного удлинения и скоростей горения образцов, а также выхода смеси после МА определялись как средние по результатам нескольких экспериментов, погрешность определения не превышала 10%.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучение).

Фракционный состав и распределение частиц смеси по размеру определяли по стандартной методике на лазерном анализаторе “Микросайзер-201С”. Погрешность измерений не превышала 1.2%.



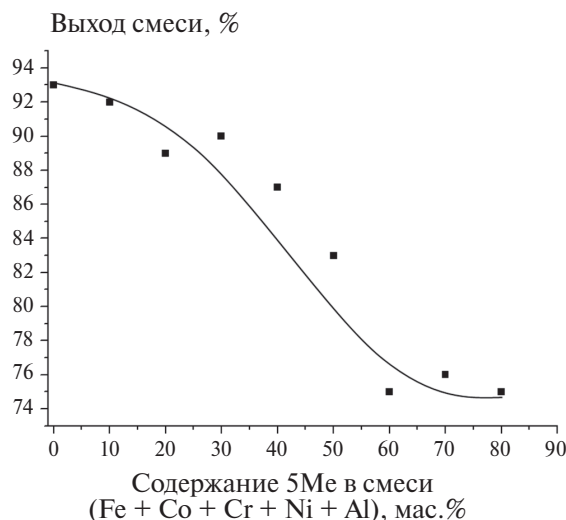
**Рис. 1.** Результаты РФА активированных смесей  $(\text{Ti}+2\text{B})+(\text{Ti}+\text{C})+x(5\text{Me})$ , где  $x = 30$  и  $60$  мас.%. Цифрами обозначены рефлексы следующих фаз: 1 – Ti, 2 – ГЦК-фаза (ВЭС).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ активированных порошков  $(\text{Ti}+2\text{B})+(\text{Ti}+\text{C})+x(5\text{Me})$  показал, что в процессе МА продолжительностью 5 мин образуется высокоэнтропийный сплав – твердый раствор на основе  $\gamma\text{-Fe}$  с ГЦК-решеткой (ВЭС). Также на рентгенограммах активированных смесей наблюдались рефлексы исходного титана (бор и сажа аморфны). Рефлексов отдельных металлов, входящих в состав связки (железа, кобальта, хрома, никеля и алюминия), не наблюдается, таким образом, можно сделать вывод о том, что переходные металлы сформировали ВЭС (рис. 1).

Часть порошка налипает (наклепывается) на стенки барабанов активатора и поверхность шаров в процессе МА [13, 20]. За выход смеси после активации примем отношение массы неналипшей активированной смеси, которую можно легко извлечь после МА из барабана, к массе исходной порошковой смеси, закладываемой в барабан перед МА. Добавление в активируемую смесь металлической связки 5Me, в которой присутствуют пластичные металлы, увеличивает налипание порошка в процессе МА на стенки барабанов и поверхность шаров. В результате с увеличением содержания металлической связки уменьшается выход смеси после МА (рис. 2).

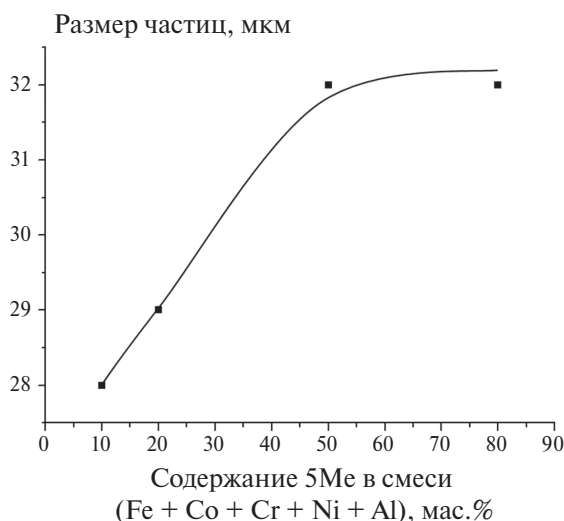
В процессе МА частицы исходных компонентов деформируются, разрушаются и агломерируются между собой, формируя композитные частицы [13–16, 20]. С увеличением содержания металлической связки возрастает размер компо-



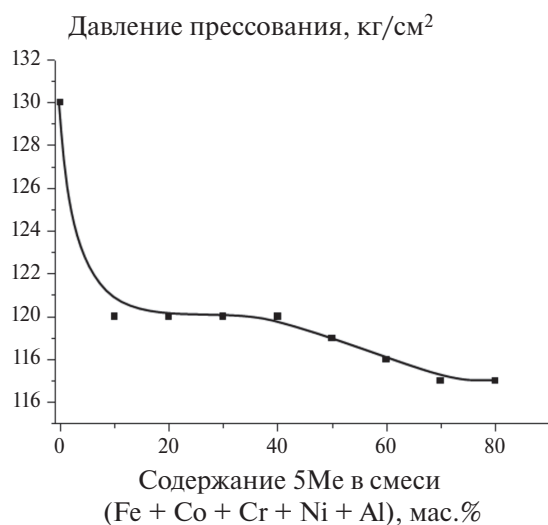
**Рис. 2.** Зависимость выхода активированной смеси от содержания металлической связки  $x$  в смеси  $60\%(\text{Ti}+2\text{B})+40\%(\text{Ti}+\text{C})+x(5\text{Me})$ .

зитных частиц активированной смеси  $(\text{Ti}+2\text{B})+(\text{Ti}+\text{C})+x(5\text{Me})$ , однако это увеличение не превышает 12.5%: от 28 до 32 мкм (рис. 3).

В случае образцов, спрессованных из активированных смесей, уменьшаются значения давления прессования, прикладываемого для получения образцов данной плотности, что свидетельствует об улучшении уплотнения смесей с увеличением содержания металлической связки (рис. 4). Максимальное содержание металлической связки  $x$ , при котором удавалось инициировать горение спрессованных образцов, и образцы сгорали до конца, в случае исходных смесей  $(\text{Ti}+2\text{B})+(\text{Ti}+\text{C})+x(5\text{Me})$  составило 60 мас. %. Активация



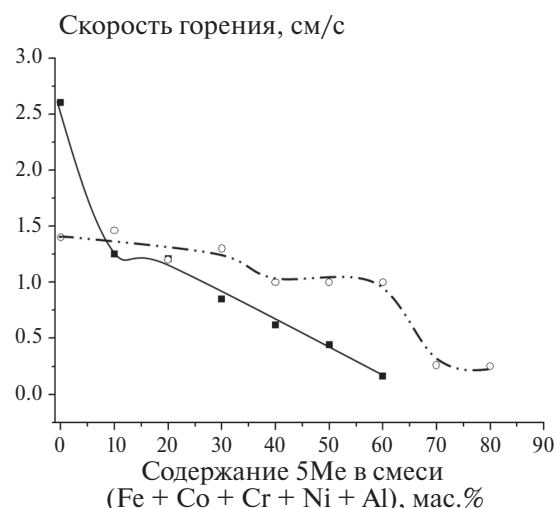
**Рис. 3.** Зависимость среднего размера частиц активированной смеси 60%(Ti+2B)+ 40%(Ti+C)+x(5Me) от содержания металлической связки x.



**Рис. 4.** Зависимость давления, используемого для прессования образцов из МА-смеси 60%(Ti+2B)+ 40%(Ti+C)+x(5Me) от содержания металлической связки в x.

увеличила предельное значение x, при котором осуществлялось горение, до 80%. Аналогичные результаты были получены ранее для системы (Ti+2B)+x(5Me) [20].

Зависимости измеренной экспериментально скорости горения образцов от содержания металлической связки 5Me для исходных и активированных порошков представлены на рис. 5. Видно, что для всех смесей скорость горения образцов уменьшается с увеличением содержания металлической связки в смеси. Данные тенденции ожидаемы, поскольку после добавления в смесь (Ti+2B)+(Ti+C) металлической связки, кроме



**Рис. 5.** Зависимость скорости горения образцов от содержания металлической связки: ■ – в исходной смеси 60%(Ti+2B)+ 40%(Ti+C)+x(5Me), о – активированной смеси 60%(Ti+2B)+ 40%(Ti+C)+x(5Me).

основных экзотермических реакций между титаном и бором и титаном и углеродом, происходит также плавление металлов с последующим образованием высокоэнтропийного сплава, которое не приводит к выделению значительного количества тепла.

Скорость горения МА-порошков превышает скорость горения исходных порошков в случае наличия в смеси 5Me. Причем это превышение возрастает с увеличением содержания металлической связки в смесях. Для смеси (Ti+2B)+(Ti+C) без связки скорость горения уменьшается после МА (рис. 5).

Ранее отмечалось, что в процессе МА в обрабатываемый порошок попадают дополнительные примесные газы [13, 15, 19, 20, 43, 44]. Выделение этих газов при горении образцов из МА-смесей приводит к их разрушению при содержании связки 50 мас.% и менее (рис. 6).

Часть примесных газов может выделяться перед фронтом горения, замедляя скорость его распространения, в соответствии с выводами конвективно-кондуктивной модели горения [45]. Таким образом, есть факторы, увеличивающие скорость горения смеси после МА (возрастание площади контакта и удаление диффузионных затруднений между компонентами активированной смеси), а также есть факторы, уменьшающие скорость горения после МА (увеличение количества примесных газов).



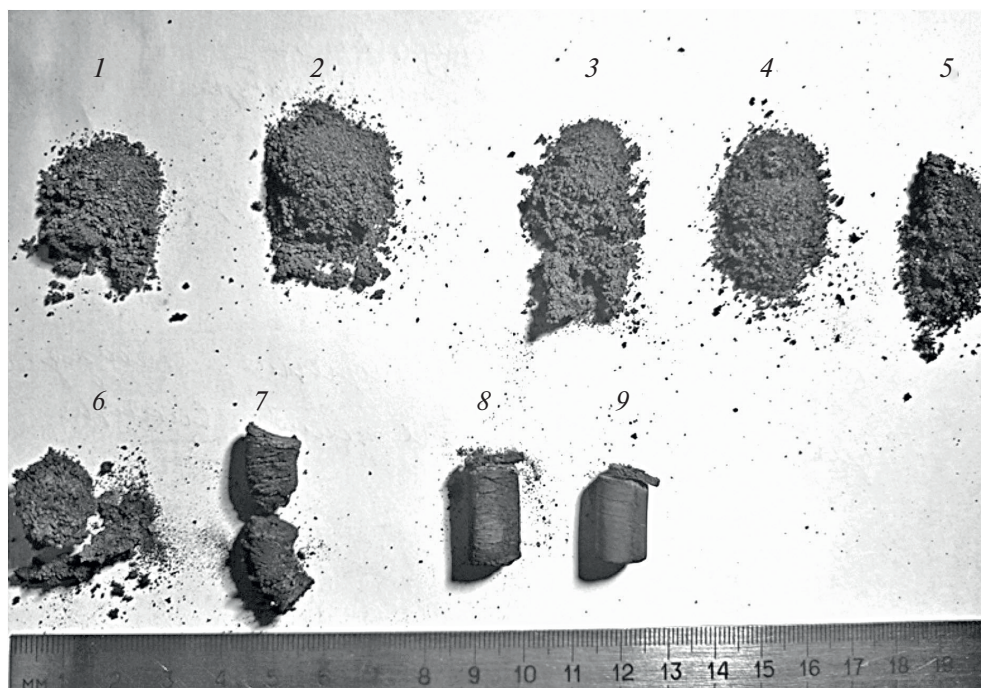


Рис. 6. Фотография образцов продуктов горения активированных смесей  $60\%(\text{Ti}+2\text{B})+40\%(\text{Ti}+\text{C})+x(5\text{Me})$ , при следующих значениях  $x$ : 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50, 7 – 60, 8 – 70, 9 – 80 мас. %.

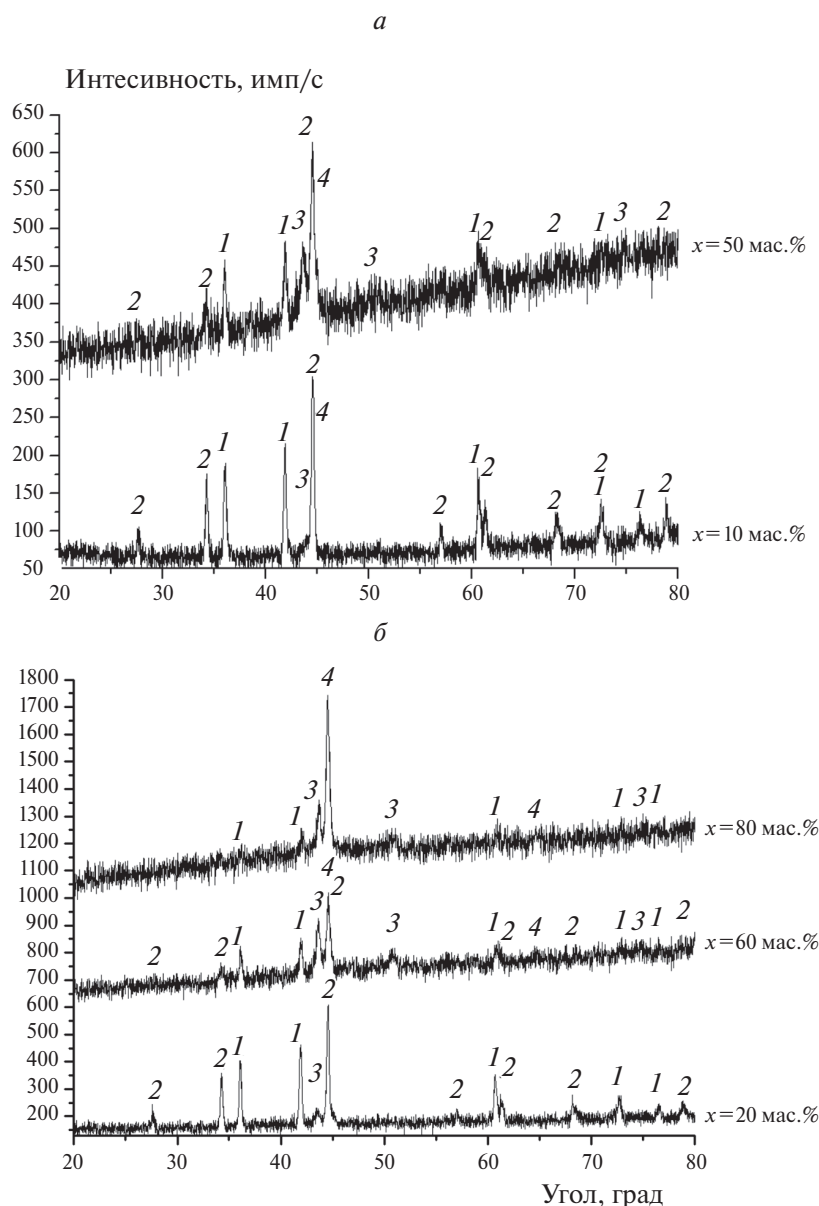
Вероятно, в случае смеси  $(\text{Ti}+2\text{B})+(\text{Ti}+\text{C})$  без связки, после МА преобладает воздействие фактора, понижающего скорость горения (т.е. возрастание примесных газов в активированном порошке). Это приводит к уменьшению скорости горения образцов после МА.

В случае порошков  $(\text{Ti}+2\text{B})+(\text{Ti}+\text{C})+x(5\text{Me})$  с металлической связкой преобладает воздействие МА, увеличивающее скорость горения порошка после активации (возрастание площади контакта и удаление диффузионных затруднений между компонентами активированной смеси). В пользу этого свидетельствует уменьшение содержания примесных газов и максимальной температуры горения порошков  $(\text{Ti}+2\text{B})+(\text{Ti}+\text{C})+x(5\text{Me})$  с увеличением содержания металлической связки. Ранее было установлено, что разбавление порошковых смесей  $\text{Ti}+\text{C}$  и  $\text{Ti}+2\text{B}$  металлами, не принимающими участия в экзотермической реакции ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cu}$ ) уменьшает количество примесных газов, выделяемых при горении этих порошков, и снижает их максимальную температуру горения [20, 34, 35, 46–50]. По данным РФА в продуктах горения активированных смесей наблюдаются лишь рефлексы фаз карбида и диборида титана, а также высокоэнтропийного сплава (рис. 7б). То есть добавку металлической связки 5Me в систему  $(\text{Ti}+2\text{B})+(\text{Ti}+\text{C})$  можно рассматривать как инертную. В результате

для порошков  $(\text{Ti}+2\text{B})+(\text{Ti}+\text{C})+x(5\text{Me})$  скорость горения после МА возрастает, и это возрастание увеличивается с ростом содержания 5Me (рис. 5).

Следует отметить, что при горении исходной смеси  $\text{Ti}+2\text{B}+\text{Ti}+\text{C}$  без металлической связки в продукте наблюдаются рефлексы фаз  $\text{TiB}_2$  и  $\text{TiC}$ . При добавлении связки на рентгенограммах продуктов как МА, так и исходных порошков появляются пики (рис. 7), соответствующие твердому раствору на основе  $\gamma\text{-Fe}$  с ГЦК-решеткой (ВЭС), а также твердому раствору на основе  $\alpha\text{-Fe}$  с ОЦК-решеткой (ВЭС).

Ранее отмечалось, что в процессе синтеза за фронтом горения часто происходит удлинение образцов из-за выделения примесных газов [13, 15, 20, 51–53]. При добавлении в исходный порошок  $(\text{Ti}+2\text{B})+(\text{Ti}+\text{C})$  небольшого количества (10 мас. %) более легкоплавкой, по сравнению с  $\text{TiB}_2$  и  $\text{TiC}$ , металлической связки увеличивается количество жидкой фазы во фронте горения, что приводит к увеличению удлинения образца в процессе горения (рис. 8). При дальнейшем увеличении количества металлической связки в исходной смеси, вероятно, начинает преобладать эффект снижения количества примесных газов и уменьшения максимальной температуры реакции, что приводит к уменьшению удлинения образцов продуктов реакции [20, 34, 35, 46–50] (рис. 8).

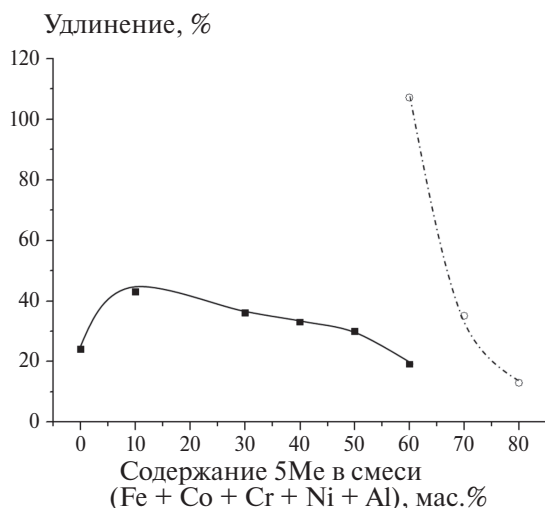


**Рис. 7.** Результаты РФА продуктов горения: *a* – исходных смесей, *б* – активированных смесей 60%(Ti + 2B) + 40%(Ti + C) +  $x$ (5Me). При  $x = 10$  и 50 мас.% для исходных и  $x = 20, 60$  и 80 мас.% для активированных смесей. Цифрами обозначены рефлексы следующих фаз: 1 – TiC, 2 – TiB<sub>2</sub>, 3 – ГЦК-фаза (ВЭС), 4 – ОЦК-фаза (ВЭС).

Как уже отмечалось выше, в процессе МА в обрабатываемые порошки вносятся дополнительные примесные газы. Выделение этих газов при горении образцов из активированных смесей приводило к их разрушению (рис. 6). Лишь при содержании металлической связки в МА-смесях 60 мас. % и более продукты реакции сохраняли целостность, что позволило измерить их удлинение (рис. 8). Образцы продуктов синтеза исходных порошков, содержащие меньше примесных газов, по сравнению с активированными смесями, сохраняли целостность при всех

значениях содержания металлической связки (рис. 9).

Видно, что удлинение образцов продуктов горения активированных порошков значительно превышает удлинение образцов продуктов горения исходных смесей. Кроме того, удлинение образцов продуктов МА-порошков, так же как и в случае исходных смесей, уменьшается с увеличением содержания в смесях металлической связки из-за снижения количества примесных газов и уменьшения максимальной температуры реакции (рис. 8).



**Рис. 8.** Зависимость относительного изменения длины образца от содержания металлической связки: ■ — в исходной, ○ — в активированной смеси 60%(Ti+2B)+40%(Ti+C)+x(5Me).

Результаты данной работы могут использоваться для оптимизации получения керметов на основе МВЭС.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. В процессе МА порошков (Ti+2B)+x(Ti+C)+x(5Me) в течение 5 мин образуется высокоэнтروпийный сплав — твердый раствор на основе  $\gamma$ -Fe с ГЦК-решеткой.

2. С увеличением содержания металлической связки 5Me в смесях (Ti+2B)+(Ti+C) увеличивается размер композитных частиц после МА, уменьшаются скорость горения, выход активи-

рованной смеси и удлинение образцов продуктов реакции МА-смесей. Для исходных порошков зависимость удлинения образцов продуктов горения от содержания связки немонотонна — имеет максимум.

3. Механическая активация увеличивает массовое содержание металлической связки 5Me в смеси (Ti+2B)+(Ti+C), при котором происходит горение образцов при комнатной температуре, до 80%.

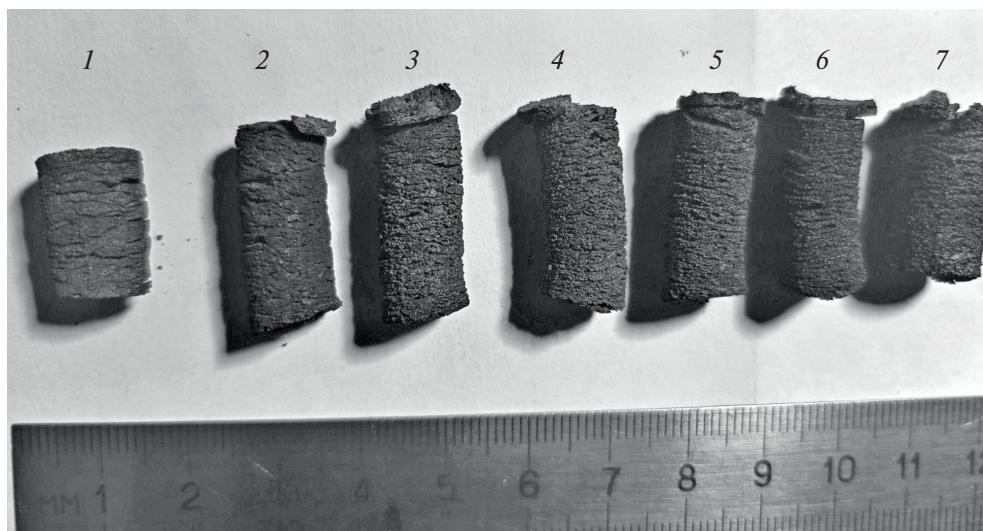
4. После МА возрастает удлинение образцов продуктов горения и скорость горения (в случае наличия металлической связки) смесей (Ti+2B)+(Ti+C)+x(5Me). Для смеси (Ti+2B)+(Ti+C) без связки скорость горения уменьшается после МА.

5. Методом СВС получен композитный материал, состоящий из керамики и высокоэнтропийного сплава.

Автор работы признателен И.Д. Ковалеву за рентгенофазовое исследование смесей и их продуктов синтеза, а также М.Л. Бусуриной за исследование распределения размера частиц.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basu B., Raju G.B., Suri A.K. // Intern. Mater. Rev. 2006. V. 51. № 6. P. 352.  
<https://doi.org/10.1179/174328006X102529>
2. Vallauri D., Atías Adrián I.C., Chrysanthou A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 8. P. 1697.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011>



**Рис. 9.** Фотография образцов продуктов горения исходных смесей 60%(Ti+2B)+40%(Ti+C)+x(5Me) при следующих значениях x: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40, 6 — 50, 7 — 60 мас. %.



3. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for Material Synthesis. N. Y.: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.
4. Hardt A.P., Phung P.V. // Combust. and Flame. 1973. V. 21. № 1. P. 77.
5. Hardt A.P., Holsinger R.W. // Ibid. P. 91.
6. Шкиро В.М., Боровинская И.П. // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975. С.253.
7. Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А. // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. № 5. С. 55.
8. Левашов Е.А., Богатов Ю.В., Миловидов А.А. // Там же. 1991. Т. 27. №1. С. 88.
9. Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г., Костин С.В. и др. // Там же. 2009. Т. 45. № 1. С. 30.
10. Князик В.А., Мержанов А.Г., Соломонов Б.В. и др. // Там же. 1985. Т. 21. № 3. С. 69.
11. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2020. Т 39. № 9. С. 39.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20090058>
12. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б. и др. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 43.
13. Кочетов Н.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 39–46.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2207007X>
14. Корчагин М.А. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 5. С. 77.  
<https://doi.org/10.15372/FGV20150509>
15. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С.42.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22010071>
16. Корчагин М.А., Филимонов В.Ю., Смирнов В.Е. и др. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. №1. С. 48.
17. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. № 3. С. 4.  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-4-13>
18. Вьюшков Б.В., Левашов Е.А., Ермилов А.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30. №5. С. 63.
19. Кочетов Н.А., Вадченко С.Г. // Физика горения и взрыва. 2015. Т.51. №4. С. 77.  
<https://doi.org/10.15372/FGV20150410>
20. Кочетов Н. А. //Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58. № 2. С. 49.  
<https://doi.org/10.15372/FGV20220205>
21. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P. et al. // Mater. Sci. Eng., A. 2004. V. 375. P. 213.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
22. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z. et al. // Prog. Mater. Sci. 2014. V. 61. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
23. Tsai M.-H., Yeh J.-W. // Mater. Res. Lett. 2014. V. 2. № 3. P. 107.  
<https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
24. Chou H.-P., Chang Y.-S., Chen. S.-K. et al. // Mater. Sci. Eng., B. 2009. V. 163. № 3. P. 184.  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.05.024>
25. Gali A., George E.P. // Intermetallics. 2013. V. 39. P. 74.  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.03.018>
26. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D. et al. // Science. 2014. V. 345. Iss. 6201. P. 1153.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1126/science.1254581>
27. Kilmametov A., Kulagin R., Mazilkin A. et al. // Scr. Mater. 2019. V. 158. P. 29–33.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.031>
28. Shahmir H., He J., Lu Z. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 685. № 8. P. 342.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.016>
29. Gu J., Ni S., Liu Y. et al. // Ibid. 2019. V. 755. P. 289.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.025>
30. Bhattacharjee P.P., Sathiaraj G.D. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 587. P. 544.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.237>
31. Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J. et al. // Mater. Sci. Forum. 2007. V. 560. P. 1.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1>
32. Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Щукин А.С. и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. №. 2. С. 35.  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-35-42>
33. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 805. P. 1237.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.195>
34. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 2527.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.059>
35. Rogachev A.S., Gryadunov A.N., Kochetov N.A. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2019. V. 28. № 3. P. 196.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386219030117>
36. Rajabi A., Ghazali M.J., Syarif J. et al. // Chem. Eng. J. 2014. V. 255. P. 445.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.078>
37. Rajabi A., Ghazali M.J., Daud A.R. // Mater. Des. 2015. V. 67. P. 95.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.10.081>
38. Peng Y., Miao H., Peng Z. // Intern. J. Refract. Met. H. Mater. 2013. V. 39. P. 78.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.07.001>
39. Zhang S., Sun Y., Ke B. et al. // Metals. 2018. V. 8. № 1:58. P. 1.  
<https://doi.org/10.3390/met8010058>
40. Fu Z., Koc R. // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 702. P 184.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.008>
41. Fu Z., Koc R. // Ibid. 2018. V. 735. P. 302.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.08.058>
42. de la Obra A.G., Avilés M.A., Torres Y. et al. // Intern. J. Refract. Met. H. Mater. 2017. V. 63. P. 17.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.04.011>
43. Vadchenko S.G. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. № 4. P. 210.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386216040105>
44. Vadchenko. S.G. // Ibid. 2015. V. 24. № 2. P. 90.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386215020107>



45. Сеплярский Б.С. // Докл. РАН. 2004. Т.396. № 5. С. 640.
46. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. и др. // *Физика горения и взрыва*. 2023. Т. 59. № 3. С. 100.  
<https://doi.org/10.15372/FGV20230309>
47. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. и др. // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 9. С. 11.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23090108>
48. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. и др. // *ЖФХ*. 2023. Т. 97. № 3. С. 438.  
<https://doi.org/10.31857/S004445372303024X>
49. Seplyarskii, B.S., Kochetkov, R.A., Lisina, T.G. et al. // *Intern. J Self–Propag. High–Temp. Synth.* 2022. V. 31. P. 195.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386222040100>
50. Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. // *Хим. физика*. 2021. Т.40. № 4. С. 23.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21030109>
51. Kamynina O.K., Rogachev A.S., Sytshev A.E. et al. // *Intern. J. Self–Propag. High–Temp. Synth.* 2004. V. 13. № 3. P.193.
52. Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М. // *Физика горения и взрыва*. 2003. Т. 39. № 5. С. 69.
53. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // *Хим. физика*. 2018. Т. 37. № 10. С. 44.  
<https://doi.org/10.1134/S0207401X18100059>

# THE EFFECT OF THE METAL BINDER CONTENT AND MECHANICAL ACTIVATION ON COMBUSTION IN THE (Ti + 2B) + (Ti + C) + x(Fe + Co + Cr + Ni + Al) SYSTEM

N. A. Kochetov\*

*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Rus.Ac.Sci., Chernogolovka, Russia*

*\*E-mail: kolyan\_kochetov@mail.ru*

The paper investigates the effect of the content of the Fe + Co + Cr + Ni + Al metal binder and mechanical activation (MA) on the combustion rate, elongation of samples during synthesis, mixture yield and size of composite particles after MA, morphology and phase composition of combustion products and activated mixtures in the system (Ti + 2B) + (Ti + C) + x(Fe + Co + Cr + Ni + Al). In the process of MA mixtures, a multicomponent high-entropy alloy is formed – a solid solution based on  $\gamma$ -Fe with a HCC lattice (MHEA). A composite material consisting of ceramics and a high-entropy alloy was obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). MA increases the maximum content of the metallic binder in the mixture, at which SHS is carried out at room temperature, from 60 to 80%. After MA, the elongation of the product samples and the combustion rate (in the case of a metal binder presence) of mixtures (Ti + 2B) + (Ti + C) + x(Fe + Co + Cr + Ni + Al) increases. For a mixture (Ti + 2B) + (Ti + C) without a binder, the combustion rate decreases after MA. With an increase in the content of the metal binder Fe + Co + Cr + Ni + Al in mixtures (Ti + 2B) + (Ti + C), the size of composite particles increases, the combustion rate, the yield of the activated mixture and the elongation of the samples of the reaction products of MA mixtures decreases. For the initial mixtures, the dependence of the elongation of the combustion product samples on the content of the binder is nonmonotonic, has a maximum.

**Keywords:** combustion, mechanical activation, SHS, multicomponent high-entropy alloy, cermet, TiB<sub>2</sub>, TiC.

## REFERENCES

1. B. Basu, G.B. Raju, A.K. Suri. *Int. Mater. Rev.* **51** (6), 352 (2006).  
<https://doi.org/10.1179/174328006X102529>
2. D. Vallauri, I.C. Afías Adrián, A. Chrysanthou. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28** (8), 1697 (2008).  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011>
3. A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, *Combustion for Material Synthesis*. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.
4. A.P. Hardt, and P.V. Phung, *Combustion and Flame*. **21** (1), 77 (1973).
5. A.P. Hardt, R.W. Holsinger. *Combustion and Flame* **21** (1), 91 (1973).
6. V.M. Shkuro, I.P. Borovinskaya. Investigation of the combustion patterns of titanium-carbon mixtures. In the “Combustion processes in chemical technology and metallurgy”. Chernogolovka, 1975. [in Russian].
7. B.S. Seplyarskii, A.G. Tarasov, R.A. Kochetkov, *Combust. Explos. Shock Waves*. **49** (5), 555 (2013).  
<https://doi.org/10.1134/S0010508213050079>
8. E.A. Levashov, Yu.V. Bogatov, & A.A. Milovidov, *Combust. Explos. Shock Waves*. **27** (1), 83 (1991).  
<https://doi.org/10.1007/BF00785363>
9. B.S. Seplyarskii, S.G. Vadchenko, S.V. Kostin, G.B. Brauer. *Combust. Explos. Shock Waves*. **45** (1), 25 (2009).  
<https://doi.org/10.1007/s10573-009-0004-x>
10. V.A. Knyazik, A.G. Merzhanov, V.B. Solomonov, A.S. Shteinberg. *Combust. Explos. Shock Waves*. **21** (3), 333 (1985).  
<https://doi.org/10.1007/BF01463853>
11. N.A. Kochetov, B.S. Seplyarskii. *Russ. J. Phys. Chem. B* **14** (5), 791 (2020);
12. M. A. Korchagin, T.F. Grigor'eva, B.B. Bokhonov et al. *Combust. Explos. Shock Waves*. **39** (1), 43 (2003).  
<https://doi.org/10.1023/A:1022145201911>
13. N.A. Kochetov. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (4), 621 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040078>
14. M.A. Korchagin. *Combust. Explos. Shock Waves*. **51** (5), 578 (2015).  
<https://doi.org/10.1134/S0010508215050093>
15. N.A. Kochetov, B. S. Seplyarskii. *Russ. J. Phys. Chem. B*. **16** (1), 66 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010079>
16. M.A. Korchagin, V.Yu. Filimonov, E.V. Smirnov, N.Z. Lyakhov, *Combust. Explos. Shock Waves*. **46** (1), 41 (2010).  
<https://doi.org/10.1007/s10573-010-0007-7>
17. N.A. Kochetov, B.S. Seplyarskii. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 3, 4 (2017) [in Russian].  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-4-13>
18. B.V.V'yushkov, E.A. Levashov, A.G. Ermilov et al. *Combust. Explos. Shock Waves*. **30** (5), 630 (1994).  
<https://doi.org/10.1007/BF00755828>
19. N.A. Kochetov, S.G. Vadchenko. *Combust. Explos. Shock Waves*. **51** (4), 467 (2015).  
<https://doi.org/10.1134/S0010508215040103>
20. N.A. Kochetov. *Combust. Explos. Shock Waves*, **58** (2), 169 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S0010508222020058>

21. B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent. *Mater. Sci. and Eng.: A*. **375-377**, 213 (2004).  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
22. Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang et al. *Prog. Mater. Sci.* **61**, 1 (2014).  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
23. M.-H. Tsai, J.-W. Yeh. *Mater. Res. Lett.* **2** (3), 107 (2014).  
<https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
24. H.-P. Chou, Y.-S. Chang, S.-K. Chen, J.-W. Yeh. *Mater. Sci. Eng.: B*. **163** (3), 184 (2009).  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.05.024>
25. A. Gali, E.P. George. *Intermetallics*. **39**, 74 (2013).  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.03.018>
26. B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor et al. *Science*. **345** (6201), 1153 (2014).  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1126/science.1254581>
27. A. Kilmametov, R. Kulagin, A. Mazilkin et al. *Scr. Mater.* **158**, 29 (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.031>
28. H. Shahmir, J. He, Z. Lu et al. *Mater. Sci. Eng. A*. **685** (8), 342 (2017).  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.016>
29. J. Gu, S. Ni, Y. Liu, M. Song. *Mater. Sci. Eng. A*. **755**, 289 (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.025>
30. P.P. Bhattacharjee, G.D. Sathiaraj, M. Zaid et al. *J. Alloys Compd.* **587**, 544 (2014).  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.237>
31. J.-W. Yeh, Y.-L. Chen, S.-J. Lin, S.-K. Chen. *Mater. Sci. Forum*. **560**, 1 (2007).  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1>
32. N. A. Kochetov, A. S. Rogachev, A. S. Shchukin et al. *Russ. J. Non-Ferr. Metals*, **60** (3), 268 (2019).  
<https://doi.org/10.3103/S106782121903009X>
33. A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, N.A. Kochetov et al. *J. Alloys Compd.* **805**, 1237 (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.195>
34. A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, N.A. Kochetov et al. *J. Europ. Ceram. Soc.* **40**, 2527 (2020).  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.059>
35. A.S. Rogachev, A.N. Gryadunov, N.A. Kochetov, et al., *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **28** (3), 196 (2019).  
<https://doi.org/10.3103/S1061386219030117>
36. A. Rajabi, M. J. Ghazali, J. Syarif, A.R. Daud. *Chem. Eng. J.* **255**, 445 (2014).  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.078>
37. A. Rajabi, M. J. Ghazali, A. R. Daud. *Mater. Des.* **67**, 95 (2015).  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.10.081>
38. Y. Peng, H. Miao, Z. Peng. *Int. J. Refract. Met. H. Mater.* **39**, 78 (2013).  
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2012.07.001>
39. S. Zhang, Y. Sun, B. Ke et al. *Metals*. **8** (1:58), 1 (2018).  
<https://doi.org/10.3390/met8010058>
40. Z. Fu, R. Koc. *Mater. Sci. Eng. A*. **702**, 184 (2017).  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.008>
41. Z. Fu, R. Koc. *Mater. Sci. Eng. A*. **735**, 302 (2018).  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.08.058>
42. A.G. de la Odra, M.A. Avilés, Y. Torres et al. *Int. J. Refract. Met. H. Mater.* **63**, 17 (2017).  
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2016.04.011>
43. S.G. Vadchenko. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **25** (4), 210 (2016).  
<https://doi.org/10.3103/S1061386216040105>
44. S.G. Vadchenko. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **24** (2), 90 (2015).  
<https://doi.org/10.3103/S1061386215020107>
45. B.S. Septyarskii. *Dokl. Phys. Chem.* **396** (4–6), 130 (2004).
46. B.S. Septyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, D.S. Vasiliev. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. **59** (3), 344 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S0010508223030097>
47. B.S. Septyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina et al. *Russ. J. Phys. Chem. B*. **17** (5), 1098 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S199079312305010X>
48. B.S. Septyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, N.I. Abzalov. *Russ. J. Phys. Chem. A*. **97** (3), 525 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S003602442303024X>
49. B.S. Septyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina et al. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **31**, 195 (2022).  
<https://doi.org/10.3103/S1061386222040100>
50. B.S. Septyarskii, N.I. Abzalov, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **15** (2), 242 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S199079312102010X>
51. O.K. Kamynina, A.S. Rogachev, A.E. Sytshev et al. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **13** (3), 193 (2004).
52. O.K. Kamynina, A.S. Rogachev, L.M. Umarov et al. *Combust. Explos. Shock Waves*, **39** (5), 548 (2003).  
<https://doi.org/10.1023/A:1026161818701>
53. N.A. Kochetov, B.S. Septyarskii. *Sample Elongation in Combustion // Russ. J. Phys. Chem. B*. **12** (5), 883 (2018).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793118050172>

УДК 536.46

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК-МОДИФИКАТОРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕВЫХ АЛЮМИНИЗИРОВАННЫХ ТОПЛИВ

© 2025 г. О. Г. Глотов<sup>1,2\*</sup>, Н. С. Белоусова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения  
Российской академии наук, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

\*E-mail: glotov@kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 07.02.2024

После доработки 24.03.2024

Принята в печать 22.04.2024

Исследовано влияние добавок-модификаторов  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{AlMgB}_{14}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  на параметры горения смесевых топлив на основе перхлората аммония ( $\approx 60\%$ ), порошкообразного алюминия ( $\approx 20\%$ ) и связующего типа метилполивинил-тетразол ( $\approx 20\%$ ). Каждую добавку вводили в количестве  $\approx 2\%$ . Измерены скорости горения топлив и исследованы конденсированные продукты горения при давлении 0.35 МПа. Воздействие добавок оценивали по степени их влияния на скорость горения, массу, размер и неполноту сгорания агломератов. Наиболее действенными оказались добавки  $\text{TiB}_2$  и  $\text{AlMgB}_{14}$ . Показана возможность регулирования указанных параметров горения посредством введения малых добавок в топливо и необходимость дальнейших исследований в этом направлении.

**Ключевые слова:** модельное смесевое топливо, алюминий, добавки, модификаторы горения, диборид титана, борид алюминия и магния, тетрафтороборат аммония, аммоний-титан фтористый, кальций фосфорнокислый 3-замещенный, скорость горения, агломерация, конденсированные продукты горения, методика отбора в жидкость, агломераты, оксидные частицы, гранулометрический состав, полнота сгорания.

DOI: 10.31857/S0207401X25010073

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие ракетной техники связано в том числе с совершенствованием топливных рецептур. Роль ракетного топлива заключается в генерации требуемого количества энергии и рабочего тела с заданной скоростью в процессе горения при определенных условиях. К настоящему времени известно множество эффективных горючих, окислителей и связующих [1–4], при этом особое место занимают смесевые топлива, содержащие в качестве горючего металлические микроразмерные частицы Al, Mg и др. [5–7]. Наибольшее распространение получил алюминий вследствие удачного сочетания таких качеств, как высокая теплота сгорания и плотность, безопасность обращения с порошком, безвредность продуктов горения, коммерческая доступность. Однако, для алюминия характерно явление агломерации [8], которое заключается в объединении и слиянии исходных частиц в волне горения в агломераты.

Агломерация обычно приводит к нежелательным последствиям — снижению полноты сгорания металла, накоплению шлаков в камере двигателя и другим. Поэтому поиск путей снижения агломерации — предмет множества экспериментальных исследований. Ниже перечислены основные факторы, которые влияют на агломерацию и горение алюминия в составе топлив.

Рецептурные факторы — содержание алюминия [9–11], гранулометрический состав компонентов [9, 12], природа связующего [13–16], присутствие нитрамина [17–19], нитрата аммония [20–23] или иных альтернативных окислителей [24–29]. Физические факторы — давление [30] и скорость горения [31]. При этом скорость горения зависит от давления и дисперсности перхлората аммония (ПХА) [11, 31], поэтому для снижения агломерации с одновременным удовлетворением других требований к топливу необходимо оптимизировать сложнейшую систему с многочисленными



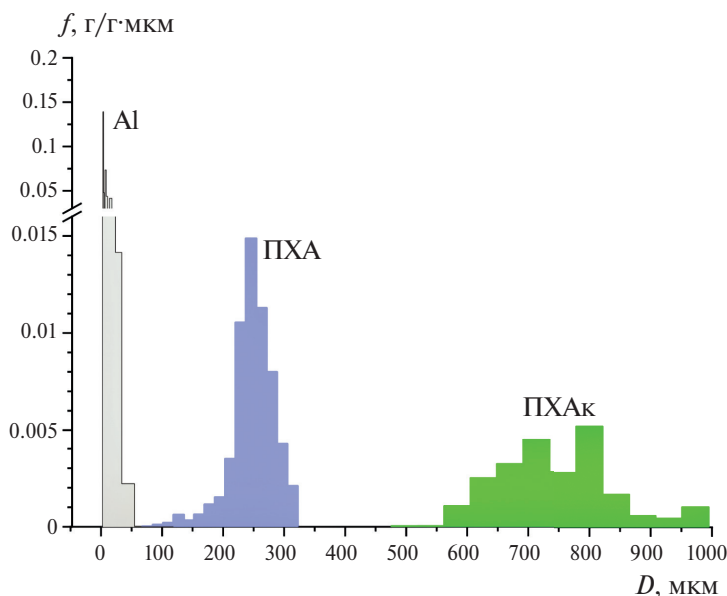


Рис. 1. Массовые функции распределения частиц алюминия, среднего и крупного перхлората аммония по размерам.

прямыми и обратными связями. Перспективные пути воздействия на поведение металла в волне горения, в том числе на агломерацию, следующие: модификация свойств металла в объеме, например, введение второго металла [32–34]; создание композитных частиц [35, 36]; модификация поверхности частицы либо покрывающего ее оксидного слоя [35, 37–44]; введение добавок в состав топлива [24, 45–47]. При этом введение нанодисперсного порошка алюминия [48, 49] можно рассматривать и как добавку в топливо, и как модификацию свойств алюминия. Общие представления о механизме действия добавок, введенных в топливо или непосредственно в частицы металла, изложены в работе [50].

Цель настоящей работы — в экспериментальной оценке влияния пяти добавок на агломерацию алюминия в типичной рецептуре топлива с ПХА и активным связующим, а также в проверке возможности достижения полезных эффектов с помощью введения добавок. Применительно к агломерации к таковым относятся снижение размеров и массы крупных частиц-агломератов, увеличение полноты сгорания металла и уменьшение размера мелких оксидных частиц. Работа имеет поисковый характер и выполнена с использованием упрощенной методики отбора продуктов горения. Более детальные исследования, в частности, механизмов действия добавок, имеет смысл проводить только в случае обнаружения требуемых эффектов.

## 2. ИССЛЕДУЕМЫЕ ТОПЛИВА И ДОБАВКИ

Эксперименты проводили с неотвержденными модельными смесями, которые имели пастообразную консистенцию и содержали следующие компоненты: ПХА одной из двух фракций — крупный с размером частиц 500–630 мкм (ПХАк), или средний с размером частиц 180–250 мкм (ПХА); активное горючее-связующее — метилполивинил-тетразол (МПВТ) [20]; микродисперсный порошок алюминия марки АСД-4 (Al). Массовое соотношение компонентов ПХА/связующее/Al составляло 60/20/20 или 62/20/18. Процедура приготовления образцов топливной массы включала взвешивание компонентов на аналитических весах МВ 210-А с точностью 0.0001 г и их перемешивание вручную в бронзовой чашке фторопластовой лопаткой. При работе лопаткой действовали очень осторожно, чтобы не раскрошить частицы крупного ПХА. Типичная масса приготавливаемой порции топлива для исследования составляла ~5 г, что позволяло легко визуально контролировать однородность перемешивания.

Гранулометрические характеристики порошкообразных компонентов представлены в табл. 1 и на рис. 1 в виде нормированных функций плотности распределения относительной массы частиц по размерам. Нормировку проводили таким образом, чтобы площадь под кривой (масса) была равна единице.

Таблица 1. Средние размеры частиц порошкообразных компонентов топлив (в мкм)

Компонент	$D_{10}$	$D_{30}$	$D_{32}$	$D_{43}$
ПХАк	712	723	734	746
ПХА	221	232	242	249
Al	4.2	5.8	8.7	15

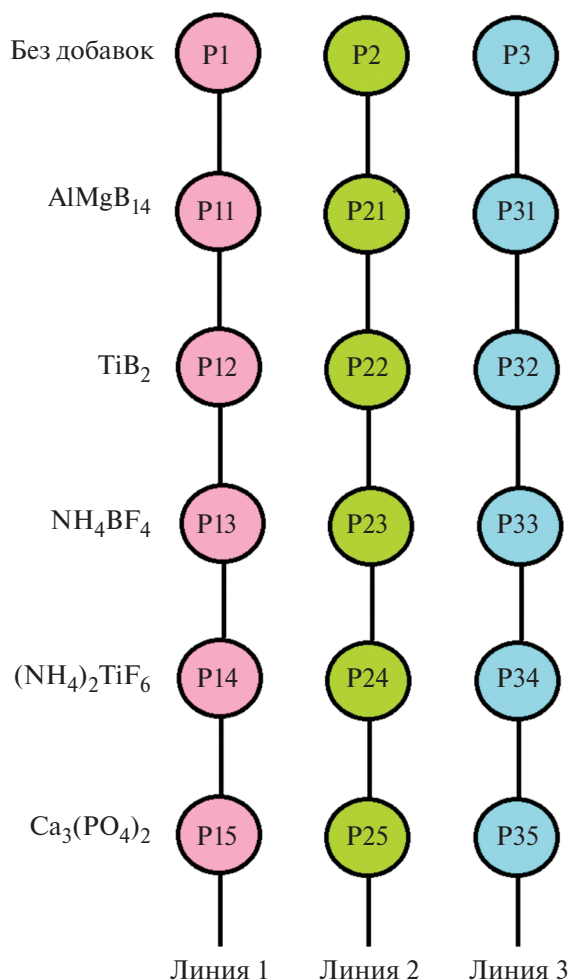


Рис. 2. Схема вариации состава топлив.

Средние размеры частиц порошков  $D_{mn}$  вычисляли по формуле

$$D_{mn} = \left[ \left( \sum_{i=1}^k D_i^m N_i \right) / \left( \sum_{i=1}^k D_i^n N_i \right) \right]^{1/(m-n)}, \quad (1)$$

где  $m, n$  — целые числа, задающие порядок среднего размера,  $k$  — число размерных интервалов в гистограмме,  $N_i$  — число частиц в  $i$ -том интервале,  $D_i$  — середина  $i$ -го интервала. Здесь и далее расчетные значения средних диаметров приводим без округления.

Схема вариации составов топлив представлена на рис. 2. Имеются базовые топлива P1, P2 и P3.

Топливо P1 содержит 20% связующего, 20% Al и 60% ПХАк. Топливо P2 отличается размером частиц окислителя и содержит 20% связующего, 20% Al и 60% ПХА. Топливо P3 имеет пониженное содержание Al (18%), повышенное содержание ПХА (62%) и то же количество связующего (20%). Следуя данным работы [51], каждую добавку-модификатор вводили в базовое топливо в количестве около 2% (сверх 100%). Добавки: диборид титана TiB<sub>2</sub>, борид алюминия и магния AlMgB<sub>14</sub>, аммоний-титан(IV) фтористый (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, тетрафтороборат аммония NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, кальций фосфорнокислый 3-замещенный Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Выбор добавок обусловлен наличием атомов “горючих” Al, Mg, B, Ti или атома F как окислителя и одновременно элемента, способного взаимодействовать с оксидной пленкой, покрывающей частицы алюминия. Соединение Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> — условно инертное — использовано для сравнения. В дальнейшем будем говорить о трех “линиях” рецептур, получаемых из базовых топлив P1, P2 и P3 путем введения перечисленных добавок (рис. 2). Составы модельных топлив представлены в табл. 2.

### 3. ПРОВЕДЕНИЕ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Экспериментальная методика основана на сжигании исследуемого образца топлива в малогабаритном сосуде высокого давления (минибомбе) при давлении 0.35 МПа в азоте. При этом проводится видеосъемка процесса горения через окна и отбор конденсированных продуктов горения (КПГ) в жидкость.

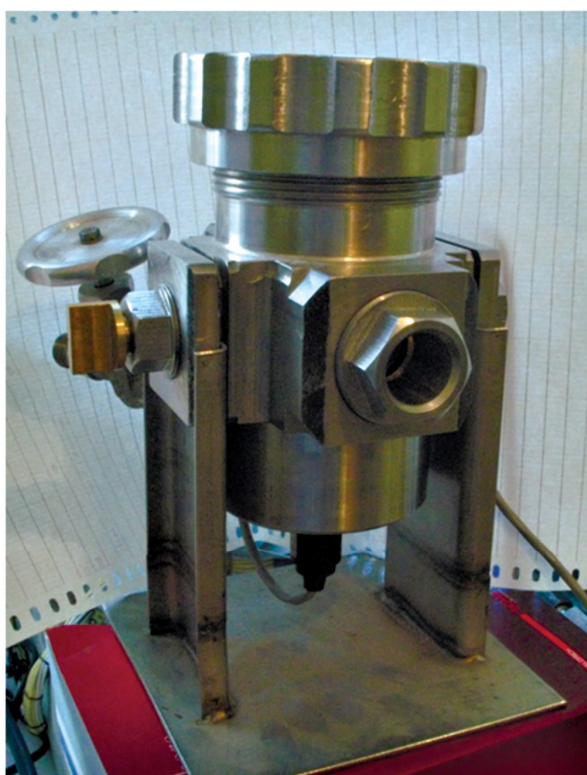
Вид сосуда высокого давления показан на рис. 3. Наружный диаметр корпуса — 90 мм, эффективный диаметр окон — 30 мм, рабочее давление — до 3 МПа, объем — 0.33 л.

Воспламенение образца производится с помощью нихромовой проволоки, нагреваемой электротоком. Под образцом устанавливается стакан с “замораживающей” жидкостью — дистиллированной водой. Диаметр стакана на 0.5 мм меньше внутреннего диаметра сосуда. Образец в виде пастообразной смеси помещен в стаканчик из оргстекла внутренним диаметром 5 мм и глубиной 5 мм и закреплен в сосуде так, чтобы факел горения был направлен вниз. Расстояние от поверхности образца до поверхности жидкости перед опытом составляло 1.5 см. Инертный газ (азот) подается из баллона, давление контролируется

Таблица 2. Компонентный состав (мас. %) исследованных топлив

Топливо	Связующее	Al	ПХАк	ПХА	AlMgB <sub>14</sub>	TiB <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
P1	20	20	60	—	—	—	—	—	—
P11	20	20	60	—	2	—	—	—	—
P12	20	20	60	—	—	2	—	—	—
P13	20	20	60	—	—	—	2	—	—
P14	20	20	60	—	—	—	—	2	—
P15	20	20	60	—	—	—	—	—	2
P2	20	20	—	60	—	—	—	—	—
P21	20	20	—	60	1.6	—	—	—	—
P22	20	20	—	60	—	1.8	—	—	—
P23	20	20	—	60	—	—	2	—	—
P24	20	20	—	60	—	—	—	2.1	—
P25	20	20	—	60	—	—	—	—	2.5
P3	20	18	—	62	—	—	—	—	—
P31	20	18	—	62	2	—	—	—	—
P32	20	18	—	62	—	1.5	—	—	—
P33	20	18	—	62	—	—	2.4	—	—
P34	20	18	—	62	—	—	—	1.5	—
P35	20	18	—	62	—	—	—	—	2.2

Примечание. Добавки вводили в топливо сверх 100%.



Внешний вид сосуда



Верхняя крышка



Образец и проволока поджига

Рис. 3. Фотографии сосуда высокого давления (минибомбы) и его оснастки.

манометром. Процесс горения образца регистрируется с помощью видеокамеры. Вылетающие с поверхности образца горящие металлические ча-

стицы-агломераты при попадании в жидкость гаснут. Оксидные частицы в свободном объеме сосуда высокого давления после сгорания образца

Таблица 3. Оценка скорости и времени оседания частиц в газе

Диаметр частиц, мкм	Скорость оседания, мм/с	Число Re	Время оседания, с
10	11.2	0.026	5.8
5	2.8	0.0032	23
3	1	0.0007	65
2.5	0.7	0.004	92
2.2	0.54	0.0027	120
2	0.4	0.0026	163

при достаточно длительной выдержке оседают на поверхность жидкости. В табл. 3 представлены результаты оценки скорости и времени оседания частиц с плотностью  $3.7 \text{ г/см}^3$  (оксид алюминия) в газе при давлении 0.35 МПа. Расчеты проведены с помощью “аэрозольного калькулятора” программы AeroCalc [52], для выбора времени выдержки. Дистанция оседания — 65 мм, что соответствует высоте свободного объема сосуда, равной расстоянию от поверхности жидкости до крышки. Время оседания определяли как отношение расстояния к скорости оседания. Скорость оседания сферических частиц диаметром 2.2 мкм и плотностью  $3.7 \text{ г/см}^3$  составляет 0.54 мм/с. Дистанцию в 65 мм они преодолевают за 120 с. Газовзвесь выдерживали в сосуде в течение 5 мин, чтобы частицы размером более 2 мкм гарантированно успели осесть в жидкость.

Таким образом, анализ результатов проведенных экспериментов показал, что производится гашение и полный отбор агломератов, покидающих поверхность горения образца. Однако оксидные частицы, оседающие на поверхность жидкости, отбираются не полностью. Некоторое количество их размером менее 2 мкм выходит с газом при сбросе давления после опыта. В качестве характерного размера агломератов использовали “среднемассовый”  $D_{43}$ , а для оксидных частиц — “среднеповерхностный”  $d_{32}$ . Указанные размеры вычисляли по формуле (1).

#### 4. ПРЕПАРИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ ОТОБРАННЫХ ЧАСТИЦ КПП

После извлечения стаканчика, суспензию, находящуюся в нем, процеживали через проволочное сито с размером ячейки 80 мкм. Частицы размером более 80 мкм считали агломератами. Предполагается, что граничный размер  $D_L$ , разделяющий агломераты и оксидные частицы, за-

висит от рецептуры топлива и условий горения [53]. В литературе приводятся различные значения  $D_L$ . Например, в работах [54, 55] агломератами считали частицы крупнее 30 мкм, в работе [56]  $D_L$  полагали равным 49 мкм, в работе [17] размер  $D_L$  составлял 119 мкм. В настоящей работе размер  $D_L = 80 \text{ мкм}$  принят как некоторое “универсальное” значение, оправданное также соображениями практического удобства — “мокрое” просеивание водной суспензии частиц через сито 80 мкм осуществляется достаточно легко. Осадок на сите высушивали при комнатной температуре, взвешивали и определяли безразмерную массу частиц-агломератов  $m_{80}$  как отношение массы частиц крупнее 80 мкм к массе образца топлива до опыта. Абсолютная погрешность определения величины  $m_{80}$  обычно не превышает 0.02.

Высушенные частицы-агломераты подвергали морфологическому, гранулометрическому и химическому анализам. Морфологию частиц исследовали под оптическим микроскопом МБС-10, оснащенным цифровой окулярной камерой DCM-300. Гранулометрический анализ проводили с помощью оптического проекционного микроскопа Amplival (Carl Zeiss Jena, Германия) и полуавтоматического 23-канального счетного устройства с мерными кружками на прозрачной шаблонной линейке [57, 58]. Абсолютная погрешность измерения диаметров частиц составляла  $\pm 22 \text{ мкм}$ . Неполноту сгорания агломератов определяли цериметрическим методом аналитической химии [59, 60] с использованием восстановительного числа  $RN$ , которое характеризует способность материала присоединять кислород, то есть окисляться. Мерой неполноты сгорания  $h$  служит отношение чисел  $RN$  после и до начала горения, т.е.  $RN_{ср}$  для продуктов горения, и  $RN_{prop}$  для топлива. Восстановительное число для КПП,  $RN_{ср}$  определяется с учетом массы агломератов следующим образом:

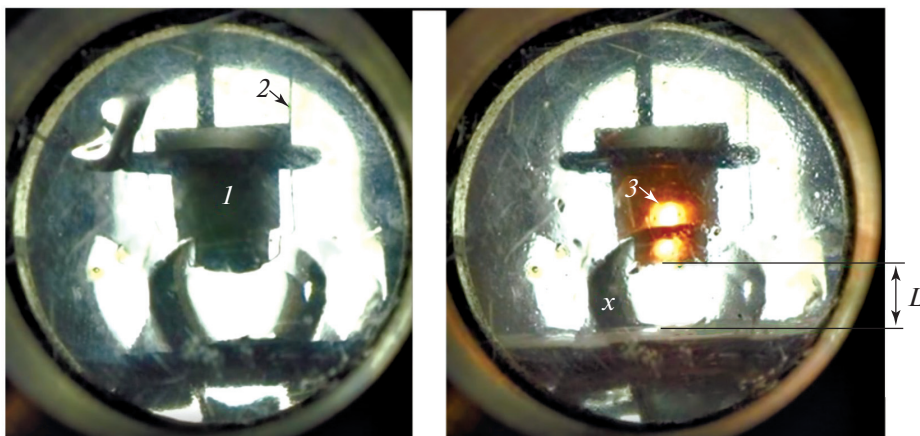
$$RN_{ср} = (RN \text{ для агломератов}) m_{80}. \quad (2)$$

Восстановительное число для топлива  $RN_{prop}$  рассчитывается как произведение определенного в результате химического анализа восстановительного числа для металлического горючего  $RN_{mf}$ , и доли металлического горючего  $m_{mf}$  в топливе:

$$RN_{prop} = RN_{mf} m_{mf}. \quad (3)$$

В итоге неполноту сгорания агломератов находим как соотношение выражений (2) и (3):





**Рис. 4.** Кадры видеозаписи процесса горения миниатюрного образца в минибомбе для отбора частиц—продуктов горения. Видеосъемка “на просвет” при освещении через тыльное окно минибомбы: левый кадр — вид до горения, правый кадр — в процессе горения: 1 — образец в стаканчике из оргстекла, закрепленный на кронштейне; 2 — проволока поджига; 3 — поверхность горения. Видно, что она сместилась от среза стаканчика вглубь (вверх);  $x$  — один из паразитных бликов-отражений, которые образуются на гранях стакана с замораживающей жидкостью;  $L$  — расстояние от образца до поверхности жидкости перед поджиганием образца.

$$\eta = RN_{ссп} / RN_{prop} \cdot \quad (4)$$

В таком определении неполнота сгорания может изменяться от 1 (ничего не сгорело) до 0 (все сгорело). Отношение измеренного числа  $RN_{mf}$  и его теоретического значения дает представление о “деградации” металлического горючего. Для использованного в экспериментах алюминия  $RN = 10.14 \pm 0.28$  (усреднение по шести пробам), в то время как теоретическое значение для алюминия составляет 11.12 [60]. Величину, равную отношению  $10.14/11.12 = 0.912$ , или 91.2%, можно интерпретировать как содержание активного (неокисленного) металла в исходном алюминии. Значения  $m_{mf}$  составляют 0.2 для топлив линий 1 и 2 и 0.18 для топлив линии 3. Относительная погрешность определения  $h$  лежит в интервале 5–7%.

Проходящую через сито 80 мкм суспензию мелких оксидных частиц в воде анализировали на автоматическом гранулометре “Малверн-3600Е” (Великобритания). Режим: диапазон размеров — 0.5–118 мкм, обработка суспензии ультразвуком — в течение 30 с до измерения, механическая мешалка во время измерения включена. Каждую пробу анализировали дважды: измерение повторяли через 3 мин, результаты усредняли. Относительная погрешность измерения размеров — не более 10%.

По полученным эмпирическим функциям распределения определяли средние размеры мелких оксидных частиц  $d_{mn}$  и частиц-агломератов  $D_{mn}$  по формуле (1) в диапазонах 0.5–80 мкм и 80– $D_{max}$

соответственно. Здесь  $D_{max}$  — правая граница последнего гистограммного интервала в функции распределения агломератов.

Скорость горения образца ( $r$ , мм/с) рассчитывали как отношение длины образца ко времени его горения. Длина образца есть глубина стаканчика, равная 5 мм; время горения определяли путем обработки видеозаписей процесса горения. Абсолютная погрешность определения скорости горения — 0.1 мм/с. На рис. 4 приведены кадры видеозаписи процесса горения образца.

## 5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 5.1. Скорость горения

На рис. 5 показано сравнение уровней скорости горения образцов топлив с добавками — модификаторами. Как видно из этого рисунка, добавки  $AlMgB_{14}$  и  $TiB_2$  повышают скорость горения, а добавки  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $(NH_4)_2TiF_6$ ,  $NH_4BF_4$  в основном снижают ее по сравнению с соответствующими базовыми топливами. Здесь “в основном” использовано в связи с тем, что действие трех последних добавок неоднозначно для разных линий рецептур. Для топлив линии 3 добавки  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $(NH_4)_2TiF_6$ ,  $NH_4BF_4$  слабо влияют на скорость горения, но все же незначительно (в пределах погрешности) повышают скорость.

### 5.2. Масса и размер агломератов

Масса агломератов характеризуется безразмерным параметром  $m_{80}$  (см. рис. 6). Из этого рисунка

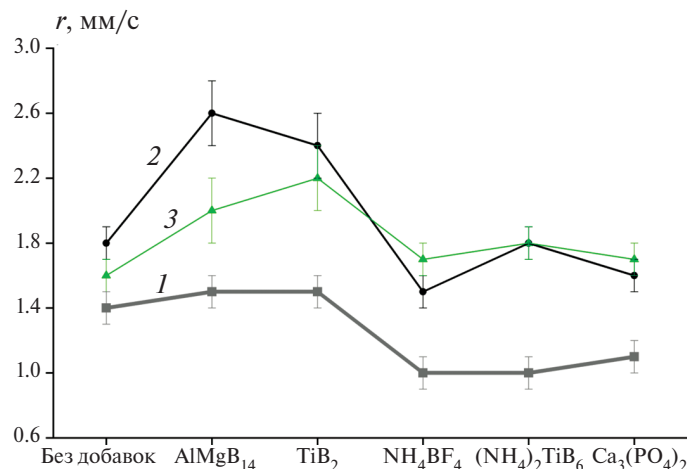


Рис. 5. Влияние добавок-модификаторов на скорости горения исследованных топлив при давлении 0.35 МПа: цифры 1, 2, 3 соответствуют топливам линий 1, 2, 3 (см. рис. 2).

Таблица 4. Средние размеры  $D_{mn}$  агломератов (в мкм) в исследуемых топливах

Топливо	$D_{10}$	$D_{30}$	$D_{32}$	$D_{43}$	$D_{53}$
P1	246	306	373	431	457
P11	225	252	279	303	214
P12	245	272	301	325	336
P13	268	304	341	374	390
P14	310	376	453	522	551
P15	281	316	355	399	422
P2	186	210	235	254	263
P21	234	267	300	326	338
P22	267	307	350	396	420
P23	197	219	240	258	265
P24	212	235	258	278	287
P25	214	235	257	274	282
P3	157	194	234	262	274
P31	135	160	188	217	232
P32	138	161	184	200	206
P33	183	209	236	257	267
P34	191	214	237	258	267
P35	171	193	216	232	239

можно видеть, что для топлив линий 1, 2 и 3 все исследованные добавки приводят к увеличению массы агломератов  $m_{80}$ , за исключением добавки  $(\text{NH}_4)_2\text{TiB}_6$  для топлива линии 1.

В табл. 4 приведены средние размеры агломератов  $D_{mn}$ . На рис. 7 показано влияние добавок на средний размер агломератов  $D_{43}$ . В разных линиях топлив это влияние неоднозначно. Отметим слу-

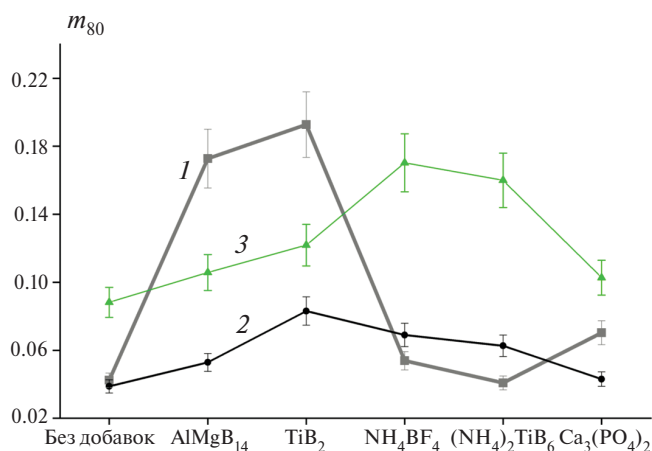
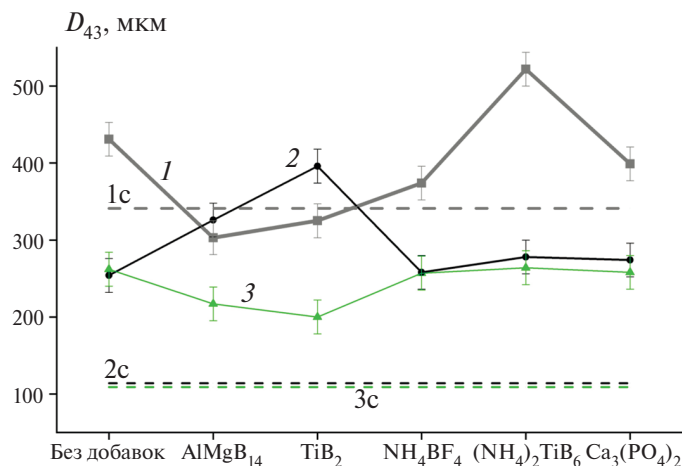


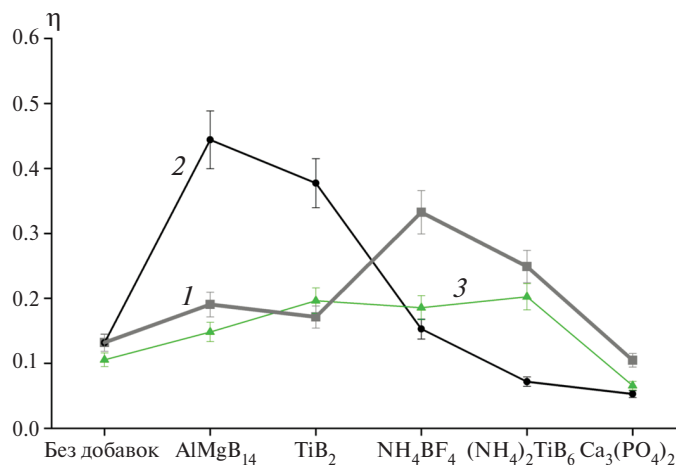
Рис. 6. Изменение безразмерной массы  $m_{80}$  частиц-агломератов: цифры 1, 2, 3 соответствуют топливам линий 1, 2, 3.

чаи желаемого эффекта — снижения среднего размера  $D_{43}$ . Для топлив линии 1 добавки AlMgB<sub>14</sub> и TiB<sub>2</sub> приводят к заметному снижению  $D_{43}$ , добавки NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> и Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> — к незначительному снижению. Для топлив линии 2 ни одна добавка не дала желаемого эффекта. Для топлив линии 3 добавки AlMgB<sub>14</sub> и TiB<sub>2</sub> приводят к снижению  $D_{43}$ .

Для сравнения был проведен расчет максимально возможного размера агломератов по модели тетраэдрических “карманов” [61], в которой параметры кармана и размер агломератов вычисляются в предположении, что крупные частицы окислителя расположены в вершинах правильного тетраэдра. Внутренний объем тетраэдра заполнен смесью связующего и металла и образует карман, порождающий агломерат. Расчетные размеры агломератов для топлив линий 1, 2, 3 равны 341,



**Рис. 7.** Влияние добавок на средние размеры  $D_{43}$  частиц-агломератов: цифры 1, 2, 3 соответствуют топливам линий 1, 2, 3; горизонтальные штриховые линии 1с, 2с, 3с — расчет по модели [57] для топлив линий 1, 2, 3.



**Рис. 8.** Изменение неполноты сгорания  $\eta$  в зависимости от типа добавки: цифры 1, 2, 3 соответствуют топливам линий 1, 2, 3.

114 и 109 мкм соответственно. Как видно из рис. 7, экспериментальные значения для топлив линий 2 и 3 существенно превышают расчетные, что свидетельствует о “межкарманном” [11] механизме агломерации. Модель лучше работает для топлив линии 1 с частицами ПХА большего размера. В этом случае для трех из пяти рассматриваемых добавок относительны различия расчетных данных и экспериментальных значений  $D_{43}$  составляют 13, 5 и 9% для топлив P11, P12 и P13 соответственно, что указывает на подавление “межкарманной” агломерации добавками AlMgB<sub>14</sub>, TiB<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>.

### 5.3. Неполнота сгорания агломератов и размеры оксидных частиц

Зависимости неполноты сгорания агломератов в исследуемых топливах,  $h$ , от типа добавок пред-

ставлены на рис. 8. Анализ данных на рис. 8 показывает следующее. Для топлив линий 1 и 3 только добавка Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> несколько снижает неполноту сгорания  $h$ . Для топлив линии 2 величину  $h$  снижают добавки (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> и Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

На рис. 9 представлены результаты влияния добавок на размеры  $d_{32}$  мелких частиц. Химический анализ этих частиц не проводили, поскольку ожидалось, что они — преимущественно оксидные [14].

Средний размер мелких частиц  $d_{32}$  в большинстве случаев находится в диапазоне 2–3.5 мкм и слабо изменяется при введении добавок. “Выбросы” для топлив линии 1 (базового и топлива с добавкой (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>), вероятно, обусловлены особенностями препарирования частиц. На начальном этапе исследований мы не уделяли должного внимания строгому соблюдению времени

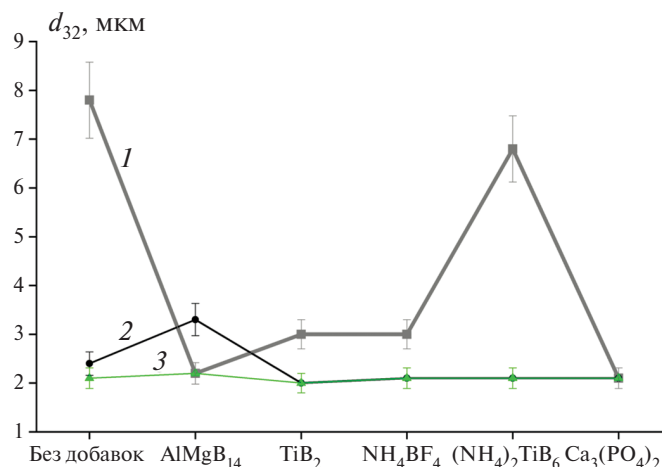


Рис. 9. Влияние добавок на размеры мелких частиц  $d_{32}$ : цифры кривых 1, 2, 3 соответствуют топливам линий 1, 2, 3.

Таблица 5. Основные параметры исследуемых топлив и влияние на них различных добавок

Топливо	$m_{80}$	$Z_{m80}$	$r$ , мм/с	$Z_r$	$D_{43}$ , мкм	$Z_{D43}$	$\eta$	$Z_\eta$	$d_{32}$ , мкм	$Z_{d32}$
P1	0.088	0	1.4	0	431	0	0.13	0	7.8	0
P11	0.106	0.20	1.5	0.07	303	-0.30	0.19	0.46	2.2	-0.72
P12	0.122	0.38	1.5	0.07	325	-0.25	0.17	0.31	3	-0.62
P13	0.17	0.93	1	-0.29	374	-0.13	0.33	1.54	3	-0.62
P14	0.16	0.81	1	-0.29	522	0.21	0.24	0.85	6.8	-0.13
P15	0.103	0.16	1.1	-0.21	399	-0.07	0.10	-0.23	2.1	-0.73
P2	0.042	0	1.8	0	254	0	0.13	0	2.4	0
P21	0.173	3.08	2.6	0.44	326	0.28	0.44	2.38	3.3	0.38
P22	0.193	3.55	2.4	0.33	396	0.56	0.37	1.85	2	-0.17
P23	0.054	0.27	1.5	-0.17	258	0.02	0.15	0.15	2.1	-0.12
P24	0.041	-0.04	1.8	0	278	0.09	0.07	-0.46	2.1	-0.12
P25	0.07	0.66	1.6	-0.11	274	0.08	0.05	-0.62	2.1	-0.12
P3	0.039	0	1.6	0	262	0	0.10	0	2.1	0
P31	0.053	0.36	2	0.25	217	-0.17	0.14	0.40	2.2	0.05
P32	0.083	1.14	2.2	0.38	200	-0.24	0.19	0.90	2	-0.05
P33	0.069	0.78	1.7	0.06	257	-0.02	0.18	0.80	2.1	0
P34	0.063	0.62	1.8	0.12	232	-0.11	0.06	-0.40	2.1	0
P35	0.043	0.11	1.7	0.06	258	-0.02	0.2	1	2.1	0

Примечание. Погрешности величин:  $m_{80}$  — 0.02 (абс.),  $r$  — 0.1 мм/с (абс.),  $D_{43}$  — 22 мкм (абс.),  $\eta$  — 7% (отн.),  $d_{32}$  — 10% (отн.).

выдержки газозвеси в минибомбе. Недостаточная выдержка могла привести к “недоосаждению” сравнительно мелких частиц в жидкость, их последующей потере при выпуске газа из бомбы, и, как следствие, к завышенному значению среднего размера частиц, которые успели осесть в жидкость. Не принимая во внимание “выбросы”, отметим разнонаправленное влияние добавки AlMgB<sub>14</sub> — положительный эффект (уменьшение размера  $d_{32}$  по сравнению с условным “средним”

уровнем) в случае топлив линии 1, отрицательный — в случае топлив линии 2 и отсутствие эффекта для топлив линии 3.

В табл. 5 представлены основные параметры смесового топлива: безразмерная масса агломератов  $m_{80}$ , скорость горения  $r$ , средний размер агломератов  $D_{43}$ , неполнота сгорания агломератов  $\eta$ , средний размер мелких оксидных частиц  $d_{32}$ , а также “относительный эффект”  $Z$ , показывающий влияние добавки на каждый из рассматриваемых



Таблица 6. Оценка качественного влияния добавок на рассматриваемые параметры топлива

Добавка	Топливо	$m_{80}$	$r$	$D_{43}$	$\eta$	$d_{32}$	Топливо	$m_{80}$	$r$	$D_{43}$	$\eta$	$d_{32}$	Топливо	$m_{80}$	$r$	$D_{43}$	$\eta$	$d_{32}$	$S$
AlMgB <sub>14</sub>	P11	—	0	+	—	+	P21	—	+	—	—	—	P31	—	+	+	—	0	5
TiB <sub>2</sub>	P12	—	0	+	—	+	P22	—	+	—	—	+	P32	—	+	+	—	0	6
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	P13	—	—	+	—	+	P23	—	—	0	—	+	P33	—	0	0	—	0	3
NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	P14	—	—	—	—	+	P24	0	0	0	+	+	P34	—	+	+	+	0	6
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	P15	—	—	+	+	+	P25	—	—	0	+	+	P35	—	0	0	—	0	5

Примечание. Положительные эффекты (отмечены “+”): снижение массы агломератов, повышение скорости горения, уменьшение размеров агломератов, понижение неполноты сгорания, снижение размера оксидных частиц.

параметров. Определим этот эффект для отдельного параметра  $p$  следующим образом:

$$Z_p = \frac{(p_{\text{топливо с добавкой}} - p_{\text{базовое топливо}})}{p_{\text{базовое топливо}}},$$

где  $p - m_{80}, r, D_{43}, \eta$  или  $d_{32}$ .

Из данных этой таблицы следует, что:

1. Для топлив линий 1 и 3 исследованные добавки приводят к уменьшению среднего размера агломератов  $D_{43}$ , за исключением топлива P14 с добавкой (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>. Максимальный эффект уменьшения среднего  $D_{43}$  наблюдается для добавки AlMgB<sub>14</sub> и составляет  $Z_{D_{43}} = -0.30$  (топливо P11). Также хорошие результаты дает добавка TiB<sub>2</sub>:  $Z_{D_{43}} = -0.25$  (топливо P12) и  $Z_{D_{43}} = -0.24$  (топливо P32). Для топлив линии 2 ни одна добавка не приводит к уменьшению среднего размера агломератов.

2. Исследованные добавки приводят к увеличению массы агломератов в большинстве случаев, за исключением добавки (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> при введении ее в базовое топливо P2. Однако и в этом случае эффект незначителен  $-Z_{m_{80}} = -0.04$  для топлива P24.

3. Добавки AlMgB<sub>14</sub> и TiB<sub>2</sub> повышают скорость горения всех топлив. Добавки Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> повышают скорость горения только в топливах линии 3. Максимальный эффект увеличения скорости наблюдается в топливе P21 с добавкой AlMgB<sub>14</sub> и составляет  $Z_r = 0.44$ .

4. Для топлив линий 1 и 2 добавка Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> снижает неполноту сгорания  $h$ :  $Z_\eta = -0.23$  (топливо P15) и  $Z_\eta = -0.62$  (топливо P25, и это — максимальный эффект). Для топлив линии 2 и 3 величину  $h$  снижает добавка (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>:  $Z_\eta = -0.46$  (P24) и  $Z_\eta = -0.40$  (P34).

5. Влияние добавок на размеры  $d_{32}$  мелких частиц исследовать не удалось. Как о тенденции, можно говорить о том, что при горении топлива

линии 1 с крупными частицами ПХА образуются более крупные частицы оксида по сравнению с топливами линий 2 и 3 с частицами ПХА средних размеров. Характерные размеры частиц  $d_{32}$  составляют примерно 3 и 2 мкм соответственно.

Таблица 6 суммирует полученные результаты. Знаки (+), (–) и (0) в ячейках обозначают положительный, отрицательный, отсутствие эффекта соответственно. Знак (0) также стоит в случаях слабого эффекта, когда его величина меньше погрешности рассматриваемого параметра. Ячейки таблицы с положительным эффектом затенены. Последняя колонка таблицы — параметр  $S$  (scores) — итоговое количество “баллов”, набранных той или иной добавкой, равный сумме значков “+” по строке табл. 6. Из данных таблицы видно, что наиболее эффективными по совокупности исследованных параметров оказались добавки NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, TiB<sub>2</sub> и AlMgB<sub>14</sub>. Особенность вещества NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> — высокое содержание фтора. Молекула NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> содержит около 72% фтора, а в молекуле (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> — примерно 58% фтора, что указывает на влияние элемента F на процессы, происходящие при горении. Особенность порошков TiB<sub>2</sub> и AlMgB<sub>14</sub> — высокая дисперсность. Оба порошка получены методом плазменной переконденсации [49], поэтому их частицы имеют в основном субмикронные размеры.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние добавок-модификаторов диборида титана TiB<sub>2</sub>, борида алюминия и магния AlMgB<sub>14</sub>, аммоний-титана(IV) фтористого (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, тетрафторобората аммония NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, кальция фосфорнокислого 3-замещенного Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> на параметры горения при давлении 0.35 МПа смесового топлива, состоящего из алюминия марки АСД-4 в качестве горючего (≈20%), перхлората аммония в качестве окислителя (≈60%) и активного связующего на основе МПВТ

(≈20%). Массовая доля каждой из добавок в топливе составляла около 2% (сверх 100%). В экспериментах были измерены скорости горения образцов топлив с использованием видеосъемки, также определены характеристики конденсированных продуктов горения методом гашения и отбора частиц в жидкость. Анализ отобранных частиц позволил установить массу, размер и неполноту сгорания алюминиевых агломератов крупнее 80 мкм, а также размеры мелких (2–80 мкм) оксидных частиц. Исследования показали, как именно каждая из перечисленных добавок воздействует на определяемые параметры. Влияние оценивали исходя из повышения скорости горения, снижения массы, размера и неполноты сгорания агломератов, а также снижения размера мелких частиц. Было замечено, что добавки сильнее влияют на топливо с крупными частицами ПХА (500–630 мкм), чем на топлива с частицами ПХА средних размеров (180–250 мкм). Сравнение исследованных добавок по убыванию совокупности зарегистрированных положительных эффектов показывает что, несмотря на отдельные положительные эффекты, ни одна из пяти добавок не дает одновременного значимого снижения как размера, так и массы агломератов (см. табл. 6). Вместе с тем проведенный анализ, хотя и базируется на ограниченном наборе экспериментальных данных (одно давление в 0.35 МПа, один тип связующего), показал принципиальную возможность влияния добавок на избранные параметры горения. Следовательно работу по поиску новых добавок, способных снизить интенсивность агломерации, необходимо продолжить. Перспективными представляются высокодисперсные порошки веществ с высоким содержанием фтора.

Авторы (ИХКГ СО РАН) благодарят В.Я. Ведяева, О.Н. Житницкую, П.Г. Корчемкину, А.В. Ластовку, И.В. Сорокина и Г.С. Суродина за помощь в проведении и обработке результатов экспериментов.

Данная работа финансировалась за счет средств Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания (тема № FWGF-2021-0001).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь / Под ред. акад. Жукова Б.П. М.: Янус-К, 2000.
2. Сарнер С. Химия ракетных топлив. Пер. с англ. М.: Мир, 1969.
3. Цуцуран В.И., Петрухин Н.В., Гусев С.А. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив. М.: МО РФ, 1999.
4. Нуруллаев Э.М. Основные характеристики смесевых твердых топлив и области их применения. 2-е изд. М.: Вологда: Инфра-Инженерия, 2021.
5. Фролов Ю.В., Похил П.Ф., Логачев В.С. // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 8. № 2. С. 213.
6. Коротких А.Г., Сорокин И.В., Селихова Е.А. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 32.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20070080>
7. Коротких А.Г., Сорокин И.В., Архипов В.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 41.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030074>
8. Гладун В.Д., Фролов Ю.В., Кашипов Л.Я. Агломерация частиц порошкообразного металла при горении смесевых конденсированных систем [Препринт]. Черноголовка: Ин-т хим. физики АН СССР, 1977.
9. Похил П.Ф., Мальцев В.М., Логачев В.С. и др. // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7. № 1. С. 51.
10. Фролов Ю.В., Никольский Б.Е. // Там же. 1983. Т. 19. № 5. С. 101.
11. Бабук В.А., Белов В.П., Ходосов В.В. и др. // Там же. 1985. Т. 21. № 3. С. 20.
12. Джараман К., Чакраварти С.Р., Сарати Р. // Там же. 2010. Т. 46. № 1. С. 26.
13. Combustion and detonation. Proc. 28th Intern. Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 1997. Report 75.
14. Zarko V.E., Glotov O.G. // Sci. Technol. Energetic Mater. 2013. V. 74. № 6. P. 139.
15. Лю Ю.Г., Тянь С., Инь Л. и др. // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58. № 2. С. 71.
16. Бабук В.А., Куклин Д.И., Нарыжный С.Ю. и др. // Там же. 2023. Т. 59. № 2. С. 125.
17. Глотов О.Г. // Там же. 2006. Т. 42. № 4. С. 78.
18. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
19. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 34.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2201006X>
20. Горбенко Т.И. // Вестн. СибГАУ им. акад. М.Ф. Решетнева. 2009. Т. 23. № 2. С. 173.
21. Попок В.Н., Хмелев В.Н. Смесевые конденсированные химические топлива на основе нитрата аммония. Принципы компоновки и свойства. Бийск: Алт. гос. техн. ун-т им. И. И. Ползунова, 2014.
22. Сакович Г.В., Архипов В.А., Ворожцов А.Б. и др. // Изв. Томского политехнического ун-та. 2009. Т. 314. № 3. С. 18.

23. Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Ларионов Б.И. и др. // Хим. физика и мезоскопия (Ижевск). 2006. Т. 8. № 1. С. 53.
24. Гладун В.Д., Фролов Ю.В., Кашипов Л.Я. // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13. № 5. С. 705.
25. Попок В.Н., Вандель А.П., Колесников А.Ю. // Бутлеров. сооб. (Казань). 2013. Т. 36. № 11. С. 58.
26. Попок В.Н., Попок Н.И., Пивоваров Ю.А. // Там же. 2017. Т. 49. № 3. С. 147.
27. Liu X., Ao W., Liu H. et al. // Propellants Explos. Pyrotech. 2017. V. 42. № 3. P. 260.
28. Наур У.Р., Сивабалан Р., Гор Г.М. и др. // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 2. С. 3.
29. Lal S., Staples R.J., Shreeve J.M. // Chem. Eng. J. 2023. V. 468. P. 143737.
30. Бабук В.А., Белов В.П., Шелухин Г.Г. // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 3. С. 26.
31. Price E.W., Sigman R.K., Sambamurthi J.R. et al. Behavior of aluminum in solid propellant combustion. AFOSR-TR-82-0964. Atlanta (USA): Georgia Institute of Technology, 1982.
32. Брейтер Л.Л., Кашипов Л.Я., Мальцев В.М. и др. // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7. № 2. С. 222.
33. Aly Y., Schoenitz M., Dreizin E.L. // Combust. and Flame. 2013. V. 160. № 4. P. 835.
34. Ao W., Fan Z., Lu L. et al. // Ibid. 2020. V. 220. P. 288.
35. He W., Lyu J.Y., Tang D.Y. et al. // Ibid. V. 221. P. 441.
36. Долгобородов А.Ю. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 1. С. 102.
37. Ягодников Д.А. Воспламенение и горение порошкообразных металлов в газодисперсных средах. 2-е изд., испр. и доп. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018.
38. Глотов О.Г., Ягодников Д.А., Воробьев В.С. и др. // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 3. С. 83.
39. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А. и др. // Там же. 2018. Т. 54. № 1. С. 65.
40. Rosenband V., Gany A. // Intern. J. Energetic Mater. Chem. Propuls. 2007. V. 6. № 2. P. 143.
41. Shafirovich E., Bocanegra P.E., Chauveau C. et al. // Proc. Combust. Inst. 2005. V. 30. № 2. P. 2055.
42. Andrzejak T.A., Shafirovich E., Varma A. // Combust. and Flame. 2007. V. 150. № 1-2. P. 60.
43. Лебедева Е.А., Тутубалина И.Л., Вальцифер А. и др. // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48. № 6. С. 41.
44. Lyu J.Y., Xu G., Zhang H. et al. // Fuel. 2024. V. 356. Article 129587.
45. Korotkikh A.G., Glotov O.G., Arkhipov V.A. et al. // Combust. and Flame. 2017. V. 178. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.01.004>
46. Pang W.Q., De Luca L.T., Fan X.Z. et al. // Ibid. 2020. V. 220. P. 157.
47. Теджасви К., Рао В.В., ПидиСетти Ю. и др. // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 2. С. 82.
48. Де Лука Л.Т., Галфетти Л., Северини Ф. и др. // Там же. 2005. Т. 41. № 6. С. 80.
49. Гусейнов Ш.Л., Федоров С.Г. Нанопорошки алюминия, бора, боридов алюминия и кремния в высокоэнергетических материалах. М.: Торус Пресс, 2015.
50. Буланин Ф.К., Сидоров А.Е., Полетаев Н.И. и др. // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 2. С. 68.
51. Ромоданова Л.Д., Похил П.Ф. // Там же. 1973. Т. 9. № 2. С. 230.
52. Aerosol Calculator Program; <http://www.cheresources.com/che-links/content/particle-technology/aerosol-calculator-program>. 2012. URL: <http://cires.colorado.edu/jimenez-group/Reference/aerocalc.zip> (дата обращения: 22.03.2024).
53. Глотов О.Г., Зарко В.Е., Карасев В.В. // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36. № 1. С. 161.
54. Babuk V.A., Vasilyev V.A., Malakhov M.S. // J. Propul. Power. 1999. V. 15. № 6. P. 783.
55. Babuk V.A., Vassilyev V.A., Sviridov V.V. // Combust. Sci. Technol. 2001. V. 163. P. 261.
56. Самбамурти Д.К., Прайс Е.В., Сигмен Р.К. // Вестн. ПНИПУ. Аэрокосмическая техника (Пермь). 1985. Т. 3. № 1. С. 65.
57. Куценогий К.П. Дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск: ИХКиГ, 1970.
58. Градус Л.Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. М.: Химия, 1979.
59. Fedotova T.D., Glotov O.G., Zarko V.E. // Propellants Explos. Pyrotech. 2007. V. 32. № 2. P. 160.
60. Pang W., De Luca L.T., Fan X., Glotov O.G. et al. Boron-based fuel-rich propellant: properties, combustion, and technology aspects. Boca Raton (USA): CRC Press, 2019. P. 323.
61. Глотов О.Г., Сорокин И.В., Черемисин А.А. // Физика горения и взрыва. 2023. Т. 59. № 6. С. 91.



# EFFECT OF ADDITIVE MODIFIERS ON THE COMBUSTION CHARACTERISTICS OF COMPOSITE ALUMINIZED PROPELLANTS

O. G. Glotov<sup>1, 2\*</sup>, N. S. Belousova<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup> Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

\*E-mail: glotov@kinetics.nsc.ru

We studied the effect of modifier additives  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{AlMgB}_{14}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  on the combustion parameters of composite propellants based on aluminum powder as a fuel (about 20% wt.), ammonium perchlorate as an oxidizer (about 60% wt.), and energetic binder (MPVT about 20% wt.). Additives were introduced in an amount of about 2%. The burning rates of propellants were measured and condensed combustion products were studied at a pressure of 0.35 MPa. The effect of additives was assessed using the following parameters: increasing the burning rate, reducing combustion incompleteness, mass and size of agglomerates. The most effective additives were  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  and  $\text{TiB}_2$ . Conclusions are drawn about the prospects of using the studied additives to obtain the required combustion parameters.

**Keywords:** composite propellants, aluminum, additives, combustion modifiers, titanium diboride, aluminum-magnesium boride, ammonium tetrafluoroborate, ammonium-titanium fluoride, 3-substituted calcium phosphate, combustion rate, agglomeration, condensed combustion products, method of selection into liquid, agglomerates, oxide particles, particle size distribution, completeness of combustion.

## REFERENCES

1. B.P. Zhukov, editor. *Energy condensing systems. Brief Encyclopedic Dictionary*. (Yanus-K, Moscow, 2000). [In Russian].
2. S.F. Sarnier. *Propellant Chemistry*. (New York, 1966).
3. V.I. Tsutsuran, N.V. Petrukhin, Gusev S.A. *Military-technical analysis of the state and prospects for the development of rocket fuels*. (MO RF, Moscow, 1999). [In Russian].
4. E.M. Nurullayev *Main characteristics of mixed solid fuels and areas of their application. 2nd ed.* (Infra-Inzheneriya, Moscow, Vologda, 2021). [In Russian].
5. Yu.V. Frolov, P.F. Pokhil, V.S. Logachev. *Combust Explos Shock Waves*. **8**, 2, 168. (1972).
6. A.G. Korotkikh, I.V. Sorokin, E.A. Selikhova, V.A. Arkhipov. *Russ. J. Phys. Chem. B*. **14**, 4, 600. (2020). <https://doi.org/10.1134/S1990793120040089>
7. A.G. Korotkikh, I.V. Sorokin, V.A. Arkhipov. *Russ. J. Phys. Chem. B*. **16**, 2, 259. (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122020075>
8. V.D. Gladun, Yu.V. Frolov et al. *Agglomeration of a part of powdered metal during combustion of mixed condensed systems* [preprint]. (Institut khimicheskoy fiziki AN SSSR, Chernogolovka, 1977). [In Russian].
9. P.F. Pokhil, V.M. Maltsev, V.S. Logachev et al. *Combust Explos Shock Waves*. **7**, 1, 43 (1971).
10. Yu.V. Frolov, B.E. Nikolsky. *Combust Explos Shock Waves*. **19**, 5, 625 (1983).
11. V.A. Babuk, V.P. Belov, V.V. Khodosov et al. *Combust Explos Shock Waves*. **21**, 3, 287 (1985).
12. K. Jaraman, S.R. Chakravarthy, R. Sarathi. *Combust Explos Shock Waves*. **46**, 1, 21 (2010).
13. O.G. Glotov, V.E. Zarko V.V. Karasev et al. *Comb. and detonation. 28th International Annual Conference of ICT*. (Karlsruhe, Germany, 1997), Report **75**.
14. V.E. Zarko, O.G. Glotov. *Science and Tech. of Ener. Materials*. **74**, 6, 139 (2013).
15. Y.G. Liu, X. Tian, L. Yin et al. *Combust Explos Shock Waves*. **58**, 2, 190 (2022).
16. V.A. Babuk, D.I. Kuklin, S.Yu. Naryzhny et al. *Combust Explos Shock Waves*. **59**, 2, 236 (2023).
17. O.G. Glotov. *Combust Explos Shock Waves*. **42**, 4, 436 (2006).
18. I. Yu. Gudkova, I. N. Zyuzin, D.B. Lempert, *Russ. J. Phys. Chem. B*. **14**, 2, 302. (2020). <https://doi.org/10.1134/S1990793122010067>
19. I.Yu. Gudkova, I.N. Zyuzin, D.B. Lempert. *Russ. J. Phys. Chem. B*. **16**, 1, 58. (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793120020062>
20. T.I. Gorbenko, *Vestnik SibSAU im. M.F. Reshetneva*. **23**, 2, 173 (2009). [In Russian].
21. V.N. Popok, V.N. Khmelev. *Mixed condensed chemical fuels based on ammonium nitrate. Principles of layout and properties*. (Izd-vo Altayskogo gos. tekhnicheskogo un-ta im. I. I. Polzunova, Biysk, 2014). [In Russian].
22. G.V. Sakovich, V.A. Arkhipov, A.B. Vorozhtsov et al., *Izvestiya TGU*. **314**, 3, 18 (2009). [In Russian]
23. G.Ya. Pavlovets, V.Yu. Meleshko, B.I. Larionov et al. *Khim. fizika i mezoskopiya*. **8**, 1, 53 (2006). [In Russian].
24. V.D. Gladun, Yu.V. Frolov, L.Ya. Kashporov, *Combust Explos Shock Waves*. **13**, 5, 596 (1977).
25. V.N. Popok, A.P. Vandel, A.Yu. Kolesnikov. *Butlerovskiyee soobshcheniya*. **36**, 11, 58 (2013). [In Russian].
26. V.N. Popok, N.I. Popok, Yu.A. Pivovarov. *Butlerovskiyee soobshcheniya*. **49**, 15 (2017). [In Russian].



27. X. Liu, W. Ao, H. Liu et al. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **42**, 3, 260 (2017).
28. U.R. Nair, R. Sivabalan, Gore G.M. et al. *Combust Explos Shock Waves*. **41**, 2, 121 (2005).
29. S. Lal, R.J. Staples, J.M. Shreeve, *Chem. Eng. J.* **468**, 143737, (2023).
30. V.A. Babuk, V.P. Belov, G.G. Shelukhin. *Combust Explos Shock Waves*. **17**, 3, 264 (1981).
31. E.W. Price, R.K. Sigman, J.R. Sambamurthi et al. *Behavior of aluminum in solid propellant combustion*. (AFOSR-TR-82-0964, Georgia Institute of Technology, 1982).
32. L.L. Breiter, L.Ya. Kashporov, V.M. Maltsev et al. *Combust Explos Shock Waves*. **7**, 2, 186 (1971).
33. Y. Aly, M. Schoenitz, E.L. Dreizin. *Comb. Flame*. **160**, 835 (2013).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.12.011>
34. W. Ao, Z. Fan, L. Lu et al. *Comb. Flame*. **220**, 288 (2020).  
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.07.004>.
35. W. He, J.Y. Lyu, D.Y. Tang et al. *Comb. Flame*. **221**, 441 (2020).
36. A.Yu. Dolgoborodov. *Combust Explos Shock Waves*. **51**, 1, 86 (2015).
37. D.A. Yagodnikov. *Ignition and combustion of powdered metals in gas-dispersed media*. (MG TU im. N.E. Bauman, Moscow, 2018). [In Russian].
38. O.G. Glotov, D.A. Yagodnikov, V.S. Vorobyov et al. *Combust Explos Shock Waves*. **43**, 3, 320 (2007).
39. V.G. Shevchenko, D.A. Eselevich, N.A. Popov et al. *Combust Explos Shock Waves*. **54**, 1, 58 (2018).
40. V. Rosenband, A. Gany Intern. *J. Energetic Mater. Chem. Propuls.* **6**, 2, 143 (2007).
41. E. Shafirovich, P.E. Bocanegra, C. Chanveau et al. *Proc Combust Inst.* **30**, 2, 2055 (2005).
42. T.A. Andrzejak, E. Shafirovich, A. Varma. *Combust. and Flame*. **150**, 60 (2007).
43. E.A. Lebedeva, I.L. Tutubalina, A. Valtsifer et al. *Combust Explos Shock Waves*. **48**, 6, 694 (2012).
44. J.Y. Lyu, G. Xu, H. Zhang et al. *Fuel*. **356**, 129587 (2024).
45. A.G. Korotkikh, O.G. Glotov, V.A. Arkhipov et al. *Combust. Flame*. **178**, 195 (2017).  
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.01.004>
46. W.Q. Pang, L.T. DeLuca, X.Z. Fan et al. *Combust. Flame*. **220**, 157 (2020).
47. K. Tejasvi, V.V. Rao, Y. PydiSetty et al. *Combust Explos Shock Waves*. **57**, 2, 203 (2021).
48. L.T. DeLuca, L. Galfetti, F. Severini et al. *Combust Explos Shock Waves*. **41**, 6, 680 (2005).
49. S.H.L. Guseynov, S.G. Fedorov. *Nanopowders of aluminum, boron, aluminum and silicon borides in high-energy materials*. (Torus Press, Moscow, 2015). [In Russian].
50. F.K. Bulanin, A.E. Sidorov, N.I. Poletaev et al. *Combust Explos Shock Waves*. **57**, 2, 190 (2021).
51. L.D. Romodanova, P.F. Pokhil. *Combust Explos. Shock Waves*. **9**, 2, 195 (1973).
52. Aerosol Calculator Program // <http://www.cheresources.com/che-links/content/particle-technology/aerosol-calculator-program>. 2012. URL: <http://cires.colorado.edu/jimenez-group/Reference/aerocalc.zip> (дата обращения: 22.03.2024).
53. O.G. Glotov, V.E. Zarko, V.V. Karasev. *Combust Explos Shock Waves*. **36**, 146 (2000).
54. V.A. Babuk, V.A. Vasilyev, M.S. Malachov. *J. Propul. Power*. **15**, 6, 783 (1999).
55. V.A. Babuk, V.A. Vassilyev, V.V. Sviridov. *Combust Sci. Technol.* **163**, 261 (2001).
56. J.K. Sambamurthi, E.W. Price, R.K. Sigman. *AIAA Journal*, **22**, 8, 1132 (1984).
57. K. P. Kutsenogii. *Candidate of dissertation tech. Sci.* (Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 1970). [In Russian].
58. L.Ya. Gradus. *A Guide to Dispersion Analysis Microscopy*. (Khimiya, Moscow, 1979). [In Russian]
59. T.D. Fedotova, O.G. Glotov, V.E. Zarko. *Propellants, Explos. Pyrotech.* **32**, 2, 160 (2007).
60. W. Pang, L.T. De Luca, X. Fan et al. *Boron-Based Fuel-Rich Propellant: Properties, Combustion, and Technology Aspects*. (CRC Press, 2019).
61. O.G. Glotov, I.V. Sorokin, A.A. Cheremisin. *Combust Explos Shock Waves*. **59**, 6, 752 (2023).

УДК 541.64 : 537.5

## ОСОБЕННОСТИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РАДИАЦИОННО-ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2025 г. И. Р. Муллахметов\*, В. С. Саенко, А. П. Тютнев, Е. Д. Пожидаев

Московский институт электроники и математики им. А.Н. Тихонова  
Национального исследовательского университета “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

\*E-mail: sseew111@gmail.com

Поступила в редакцию 06.03.2024

После доработки 12.04.2024

Принята в печать 22.04.2024

Исследована радиационно-импульсная электропроводность полиэтилена и полипропилена при низкой (порядка 100 К) температуре при воздействии импульсов электронов с энергией 50 кэВ длительностью 1 мс. Для объяснения полученных результатов использована модель Роуза–Фаулера–Вайсберга. Показано, что при ее использовании необходимо учитывать различие сдвигов носителей в единичном электрическом поле до первого захвата ( $\mu_0\tau_0$ ) и носителей,двигающихся путем перезавхвата по ловушкам ( $\mu_0\tau_0$ ). Последние фигурируют в теоретической модели Роуза–Фаулера–Вайсберга. Оба параметра вычислены по результатам проведенных экспериментальных исследований.

**Ключевые слова:** электроны с энергией 50 кэВ, численные расчеты, модель Роуза–Фаулера–Вайсберга, радиационная электропроводность полимеров.

**DOI:** 10.31857/S0207401X25010083

### 1. ВВЕДЕНИЕ

С середины 70-х и до конца 80-х г.г. XX века научной школой А.П. Тютнева, В.С. Саенко и Е.Д. Пожидаева выполнен цикл работ по радиационно-импульсной электропроводности (РИЭ) технических полимеров при их облучении импульсами ускоренных электронов, как правило, при комнатной температуре [1–4]. Полученные результаты интерпретировали на базе квазизонной модели Роуза–Фаулера–Вайсберга (РФВ) [1, 5] с привлечением основных теоретических представлений, заимствованных из ионно-парного механизма радиолиза жидких углеводородов (теория Онзагера, ланжевенновская рекомбинация). Совершенно очевидно, что эти данные, относящиеся к объемному облучению пленок полимерных материалов в режиме малого сигнала, самым непосредственным образом характеризуют перенос избыточных носителей заряда в полимерах. Установлено, что в отклике полимеров можно выделить мгновенную и задержанную составляющие РИЭ. Первая из них описывается кинетикой первого порядка с постоянной времени порядка долей наносекунды. Вторая обусловлена прыжковым транспортом носителей заряда как в

составе геминальных (близнецовых) пар (случай низких температур), так и свободных зарядов (комнатная температура).

В настоящее время РИЭ полимеров при импульсном облучении хорошо изучена не только при комнатной [3, 4, 6], но и при низкой температуре [7–9]. Выяснилось, что она (РИЭ) также хорошо описывается полуэмпирической моделью РФВ, основанной на формализме многократного захвата (наиболее убедительно это показано в работе [8]). Этот факт крайне удивителен, поскольку при низкой температуре (77–103 К) применение квазизонной модели многократного захвата должно натолкнуться на серьезные трудности, так как в этой области температур господствующее положение занимает туннельный механизм переноса носителей заряда [10]. Создавшееся положение потребовало как внимательного рассмотрения ситуации с теоретической точки зрения, так и проведения дополнительных экспериментальных исследований.

Цели настоящей работы – изучение РИЭ полиэтилена и полипропилена при низкой температуре (в районе температур 100 К), подобное

тому, что было сделано ранее для нормальных условий в работе [11], и объяснение полученных результатов с помощью модифицированной модели РФВ.

Система уравнений классической модели РФВ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{dN(t)}{dt} &= g_0 - k_r N_0(t) N(t), \\ \frac{\partial \rho(E, t)}{\partial t} &= k_c N_0(t) \left[ \frac{M_0}{E_1} \exp\left(-\frac{E}{E_1}\right) - \right. \\ &\quad \left. - \rho(E, t) \right] - v_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \rho(E, t), \\ N(t) &= N_0(t) + \int_0^\infty \rho(E, t) dE. \end{aligned} \quad (1)$$

По определению радиационная электропроводность

$$\gamma_r(t) = e \mu_0 N_0(t),$$

где  $N_0(t)$  — концентрация основных носителей заряда (в дальнейшем — электронов) в проводящем состоянии (в зоне переноса) с микроскопической подвижностью  $\mu_0$ ;  $N(t)$  — их полная концентрация;  $g_0$  — скорость объемной генерации электронов и дырок;  $k_r$  — коэффициент объемной рекомбинации квазисвободных электронов с неподвижными дырками, выступающими в качестве центров рекомбинации;  $k_c$  — константа скорости захвата квазисвободных электронов на ловушки;  $M_0$  — суммарная концентрация биографических ловушек, экспоненциально распределенных по энергии ( $E > 0$  и отсчитывается вниз от дна зоны переноса);  $\tau_0 = (k_c M_0)^{-1}$  — время жизни квазисвободных электронов до захвата;  $\rho(E, t)$  — плотность распределения захваченных электронов по ловушкам различной глубины;  $v_0$  — эффективный частотный фактор термического освобождения захваченных электронов из ловушек;  $E_1$  — параметр экспоненциального распределения ловушек по энергии. Дисперсионный параметр  $\alpha = kT/E_1$ , где  $k$  — постоянная Больцмана и  $T$  — температура.

Согласно модели РФВ ионизирующее излучение создает пары свободных зарядов (т.е. зарядов, движущихся под действием только внешнего электрического поля), из которых подвижными являются только электроны. Образовавшиеся дырки не принимают участия в переносе электрического тока и служат центрами рекомбинации. Первоначально электроны возникают в подвиж-

ном состоянии с микроскопической подвижностью  $\mu_0$ , но их движение происходит в присутствии многочисленных ловушек, глубина которых распределена в широком энергетическом интервале по экспоненциальному закону.

Отличительной особенностью модели РФВ является то, что в аналитические формулы параметры  $\mu_0$  и  $\tau_0$  входят только в виде их произведения [1–4], а  $\alpha$ ,  $\tau_0$  и  $v_0$  фигурируют в выражении для времени пролета даже в виде тройного произведения  $\mu_0 \tau_0 v_0^\alpha$ : [1, 4, 11]. Для определения частотного фактора  $v_0$  нами предложена специальная процедура, в которой используются короткие импульсы радиации [9, 12].

Константа скорости рекомбинации  $k_r$  отражает бимолекулярный характер процесса, но может быть гораздо меньше ее ланжевеновского значения (так называемая неланжевеновская рекомбинация [1]). Радиационно-импульсная электропроводность полимеров при низких температурах снижается до уровня мгновенной компоненты радиационной электропроводности,  $\gamma_p$ , которая в рамках модели РФВ равна  $\gamma_p/R_0 = K_p = \eta_0 \mu_0 \tau_0 e$ , где  $R_0$  — мощность дозы,  $K_p$  — приведенная мгновенная компонента РИЭ, а  $\eta_0$  ( $\text{м}^{-3} \cdot \text{Гр}^{-1}$ ) — начальная концентрация геминальных электрон-дырочных пар, образующихся в полимере на каждые 100 эВ поглощенной энергии ионизирующего излучения [1, 8, 9]. Параметр  $K_p$  в этих условиях становится одной из главных экспериментальных величин, характеризующих РИЭ и к тому же наиболее легко определяемых по результатам измерений.

Оказалось, что величина  $\mu_0 \tau_0$ , фигурирующая в выражении для расчета  $K_p$ , не всегда равна  $\mu_0 \tau_0$ , определяемой по модели РФВ из анализа свойств задержанной компоненты  $\gamma_{rd} = \gamma_r - \gamma_p$  [4]. Чтобы отразить это различие, она обозначается как  $\bar{\mu}_0 \bar{\tau}_0$ . Как правило,  $\mu_0 \tau_0 = k \bar{\mu}_0 \bar{\tau}_0$  и  $k \leq 1$ .

Температурная зависимость РИЭ полимеров входит в уравнения модели РФВ через параметр  $\eta_0$  (вообще говоря, при азотных температурах это слабая зависимость) и частотный фактор  $v_0$ , который и несет основную долю активационной зависимости. Считается, что перенос носителей заряда в неупорядоченных твердых телах при низкой температуре происходит путем термоактивированных туннельных перескоков с участием молекулярных движений структурных единиц полимеров, выступающих в качестве прыжковых

центров [13, 14]. Концепция транспортного уровня [15, 16], получившая интенсивное развитие в последнее время, позволяет свести эти теоретические результаты к уравнениям многократного захвата, на которых и базируется модель РФВ. Прямое экспериментальное определение  $\nu_0$  представляется насущной экспериментальной задачей, позволяющей параметризовать модифицированную модель РФВ, в которой различаются параметры  $\mu_0\tau_0$  и  $\bar{\mu}_0\bar{\tau}_0$ .

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Методика эксперимента

Для проведения экспериментов применяли методику, изложенную в работе [7]. Использовались пленки технического полиэтилена высокого давления (ПЭВД) отечественного производства и полипропилена (ПП) торговой марки “Torayfan” производства фирмы “Toray Plastics” (France), толщиной 20 и 12 мкм соответственно. Образцы диаметром 40 мм с напыленными алюминиевыми электродами диаметром 32 мм облучали моноэнергетическими электронами с энергией 50 кэВ при длительности прямоугольных импульсов облучения 1 мс при низкой температуре (103 К). Все эксперименты проводились при напряженности электрического поля в образце  $4 \cdot 10^7$  В/м.

В табл. 1 приведены расчетные значения мощности поглощенной дозы в зависимости от тока электронов в 1 нА, падающих на заслонку и регистрируемых непосредственно при их стекании на землю. При оценке усредненной мощности дозы учитывали ее глубинный ход, рассчитанный по методу Монте-Карло [3]. Данные приведены как при наличии, так и в отсутствие свето- и теплоотражающей пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 5 мкм, расположенной над облучаемым образцом, так как измерения при комнатной температуре проводились без пленки ПЭТФ.

Таблица 1. Мощность поглощенной дозы для испытанных полимеров\*

Материал	Толщина, мкм	Мощность поглощенной дозы (Гр/с) на 1 нА тока первичных электронов, регистрируемого заслонкой	
		без пленки ПЭТФ	с пленкой ПЭТФ
ПЭВД	20	2.8	2.1
ПП	12	2.3	1.7

\* Данные любезно предоставлены Д.Н. Садовничим.

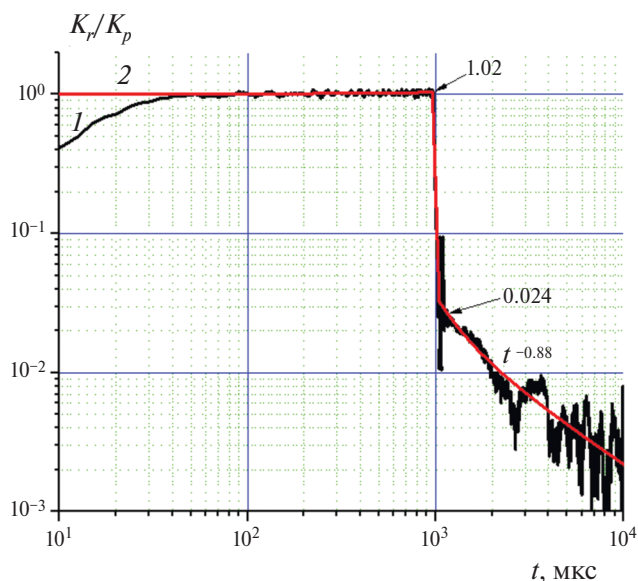


Рис. 1. Экспериментальная (1) и расчетная (2) радиационно-импульсная электропроводность ПЭВД при 103 К и мощности дозы  $2.1 \cdot 10^4$  Гр/с.

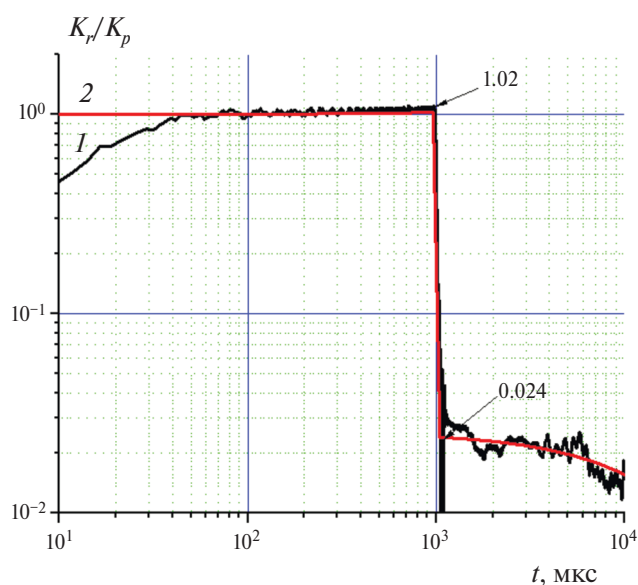
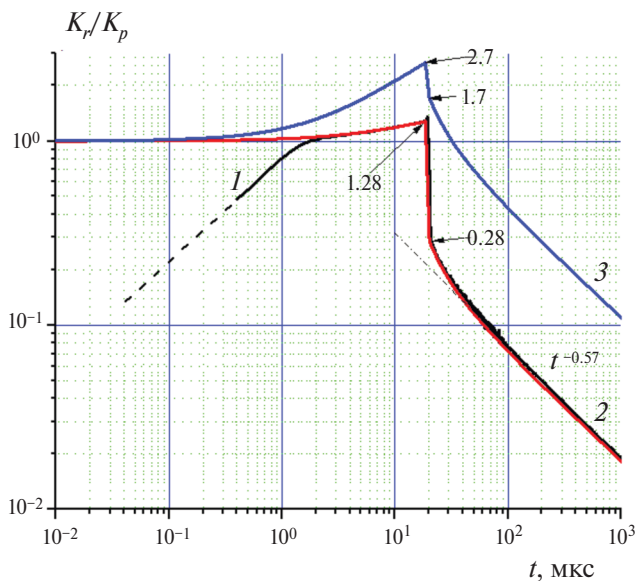


Рис. 2. Экспериментальная (1) и расчетная (2) радиационно-импульсная электропроводность ПП при 103 К и мощности дозы  $1.7 \cdot 10^4$  Гр/с.

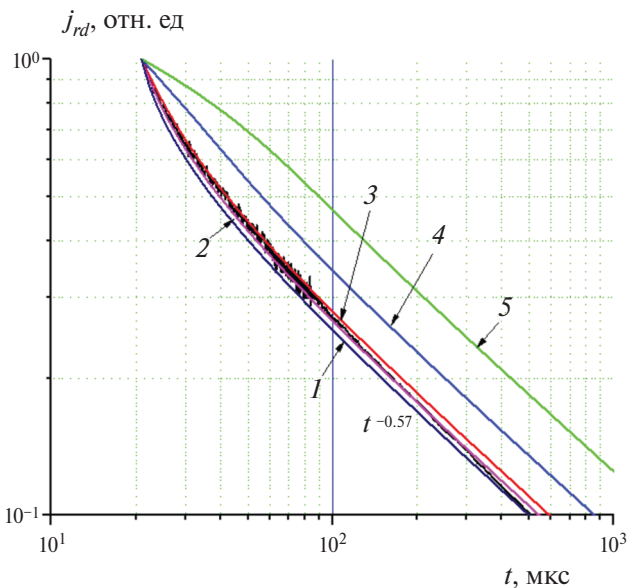




**Рис. 3.** Экспериментальная (1, черная, по оси ординат отложено отношение  $K_r/K_p$ ) и расчетная (2, по оси ординат отложено отношение  $K_r/K_p'$ ) кривые РИЭ ПЭВД при 298 К и мощности дозы  $6.2 \cdot 10^5$  Гр/с. Кривая 2 практически совпадает с кривой 1, которая при  $t \leq 0.4$  мкс резко падает до нуля (показано штриховой линией) из-за влияния методических факторов (постоянная времени измерения, инерционность электронной системы и т.д.). Длительность импульса электронов – 20 мкс. Расчетная кривая (3, синяя) вычислена для параметра  $\bar{\mu}_0 \bar{\tau}_0 = 1.9 \cdot 10^{-16}$  м<sup>2</sup>/В (табл. 2).

**2.2. Экспериментальные результаты и их анализ**

Из рис. 1 и 2 видно, что в обоих случаях доминирует мгновенная компонента РИЭ, а после окончания импульса радиации проводимость резко снижается больше чем на порядок величины. В условиях низкой температуры концентрация носителей заряда за время выключения пучка не может заметно измениться [8, 9]. Таким образом, наблюдаемый эффект связан со спецификой переноса термализованных электронов.



**Рис. 4.** Экспериментальная (черная) и расчетные кривые (1–5), демонстрирующие метод подбора частотного фактора на примере ПЭВД (нормированы на значение  $j_{rd}$  в момент окончания импульса радиации). Температура комнатная, длительность импульса – 20 мкс. Значения частотного фактора:  $10^7$  (1),  $10^6$  (2),  $6 \cdot 10^5$  (3),  $2 \cdot 10^5$  (4) и  $8 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup> (5).

При работе с прямоугольными импульсами радиации в режиме малого сигнала (как в настоящей работе) плотность переходного тока РИЭ,  $j_r$ , в любой момент времени пропорциональна мощности дозы, поэтому удобно рассматривать не  $j_r$ , а ее приведенное значение  $K_r = j_r/R_0$ , рассчитанное на единицу мощности дозы. Размерность  $K_r$  совпадает с размерностью приведенной мгновенной компоненты  $K_p$  или ее теоретического аналога  $K_p'$  (см. ниже), фигурирующего в модели РФВ.

Процедура определения  $k$  иллюстрируется на примере РИЭ ПЭВД при комнатной температуре (рис. 3 и 4), поскольку регистрируемый экспери-

**Таблица 2.** Значения  $\mu_0 \tau_0$ , рассчитанные по описанной методике с необходимыми для расчета значениями параметров

Полимер	Температура, К	$K_p \cdot 10^{15}$ , Ф/(м·Гр)	$\nu_0 \cdot 10^{-3}$ , с <sup>-1</sup>	$\alpha$	$\delta_{d1}$	$\delta_{d2}$	$k$	$\bar{\mu}_0 \bar{\tau}_0 \cdot 10^{16}$ , м <sup>2</sup> /В	$\mu_0 \tau_0 \cdot 10^{16}$ , м <sup>2</sup> /В
ПЭВД	298	5.5	600	0.43	0.28	1.7	0.165	1.9	0.31
	103	3.5	4	0.12	0.024	0.24	0.1	1.2	0.12
ПП	298	5.6	20	0.38	0.1	2	0.05	2.0	0.1
	298	5.6	4	0.38	0.07	0.7	0.1	2.0	0.2
	103	4.7	0.17	0.17	0.024	0.024	1.0	1.7	1.7

*Примечание.* Плотность ПЭВД и ПП составляет 0.95 и 0.92 г/см<sup>3</sup> соответственно. Первая строка для ПП при 298 К соответствует кривой 2, вторая – кривой 3 на рис. 5.

ментально спад проводимости после окончания импульса (рис. 3) хорошо обозначен. Эти данные основаны на не вошедших в работу [4] результатах.

Определив параметр  $K_p$ , оценим величину  $\bar{\mu}_0 \bar{\tau}_0 = (0.1/3\rho)K_p$  [1], где  $\rho$  — плотность полимера (см. табл. 2). Принято, что поглощенная энергия в 100 эВ приводит к образованию трех электрон-дырочных пар [1].

После этого определяется дисперсионный параметр  $\alpha$  по спаду задержанной компоненты после окончания облучения, представленной в логарифмических координатах  $\lg j_{rd} - \lg t$  при  $t \geq 3t_p$  ( $j_{rd} \propto t^{-1+\alpha}$ ), где  $t_p$  — длительность импульса излучения (рис. 3, кривая 1). Параметр  $\nu_0$  можно найти по методике, приведенной в работе [12] (см. рис. 4). При  $\nu_0 t_p = 4$  кривая спада задержанной компоненты РИЭ преобразуется в прямую линию. При  $\nu_0 t_p < 4$  кривая является выпуклой в том смысле, что наклон кривой уменьшается при приближении к концу импульса со стороны больших времен, как у кривой 5 на рис. 4. При  $\nu_0 t_p > 4$  кривые спада становятся выпуклыми, как кривые 1–3 на рис. 4. Кривая 3 ( $\nu_0 = 6.5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ ) позволяет определить значение этого параметра для ПЭВД при 298 К (табл. 2).

Затем необходимо определить экспериментальное значение задержанной компоненты, приведенное к единице мощности дозы в момент окончания импульса ( $K_{d1}$ ), и безразмерное отношение  $\delta_{d1} = K_{d1}/K_p$ , равное 0.28 для кривой 1 на рис. 1. Далее, для найденных значений  $\alpha$  и  $\nu_0$  по значению задержанной компоненты РИЭ в момент окончания импульса, выраженной в единицах мгновенной компоненты модели РФВ  $K'_p = \eta_0 \mu_0 \tau_0 e$  [4, 8] определяем параметр  $\delta_{d2}$ , используя для этого программу MathCad, как и в работах [11, 12]. При проведении расчетов принималось, что как  $\mu_0$ , так и  $\bar{\mu}_0$  равны  $10^{-5} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , а  $\tau_0$  и  $\bar{\tau}_0$  выбираются так, чтобы произведение  $\mu_0 \tau_0$  сохранило требуемое значение. Так, значение  $K_{d1}$  для ПЭВД при 298 К равно  $0.28 K_p$  (кривая 1 на рис. 3), т.е.  $\delta_{d1} = 0.28$ , а  $K_{d2} = 1.7 K'_p$  (кривая 3 на том же рисунке) т.е.  $\delta_{d2} = 1.7$ . При определении  $k$  исходим из соотношения  $K_{d1} = K_p \delta_{d1} = K'_p \delta_{d2}$  и найдем, что  $\bar{\mu}_0 \bar{\tau}_0 \delta_{d1} = \bar{\mu}_0 \bar{\tau}_0 \delta_{d2} = k \bar{\mu}_0 \bar{\tau}_0 \delta_{d2}$ . Здесь каждый член равенства сокращен на общий множитель  $\tau_0 e$ . Отсюда находим, что  $k = \delta_{d1}/\delta_{d2} = 0.28/1.7 = 0.165$  (табл. 2). Контрольный расчет по модели РФВ полностью подтвердил правильность расчета значений коэффициента  $k$ .

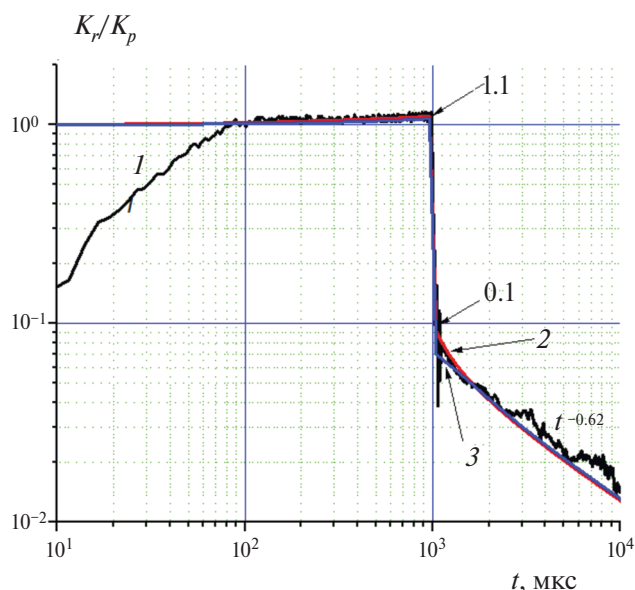


Рис. 5. Экспериментальная (1) и расчетные (2, 3) кривые РИЭ ПП при 298 К и мощности дозы  $1.7 \cdot 10^4 \text{ Гр/с}$ . Для кривой 2 параметр  $\delta_{d1} = 0.1$ , для кривой 3 он равен 0.07 (показаны стрелками).

В табл. 2 приведены значения  $\mu_0 \tau_0$ , для ПЭВД и ПП при 103 К, рассчитанные по описанной выше методике с необходимыми для расчета данными. Укажем на одну особенность приведенной методики. Из рис. 5 видно, что ход кривой спада задержанной составляющей допускает неоднозначность интерпретации на самой ранней стадии после окончания импульса. Данные табл. 2 относятся именно к показанному на рисунках виду кривых спада (выделены красным цветом). При подходе, использованном для кривой 3 на рис. 5, параметр  $\delta_{d1} = K_{d1}/K_p$  снизится до 0.07 при  $\nu_0 = 4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$  (кривая спада представляет собой прямую линию вплоть до окончания импульса  $t_p$ ), так что  $\mu_0 \tau_0$  окажется равным  $0.2 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{В}$  ( $k = 0.1$ ), что в 2 раза превышает первоначальное значение. Этот результат подчеркивает важность определения точного хода кривой спада задержанной компоненты РИЭ сразу после окончания импульса радиации.

Из табл. 2 также следует, для в ПП параметр  $\bar{\mu}_0 \bar{\tau}_0$  практически не изменяется при переходе от комнатной температуры к 103 К и находится в пределах ошибки эксперимента  $\pm 20\%$ . Следует отметить еще одну особенность:  $k$  для ПП при снижении температуры увеличивается и приближается к единице. В ПЭВД наблюдается обратный эффект — коэффициент  $k$  при переходе от комнатной температуры к 103 К уменьшился. Данный

вопрос требует серьезной проработки и интерпретации в дальнейшем.

Используемая в данной работе модель может быть применена и для анализа фотогенерации носителей тока в органических солнечных элементах при низкой температуре [17, 18]. Также данная модель эффективной однородной среды может быть применена для изучения свойств современных композиционных материалов [19, 20], представляющих интерес для различных областей науки и техники.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанная нами методика позволяет оценить параметр  $\mu_0\tau_0$  непосредственно из эксперимента. Таким образом, все параметры модели РФВ поддаются оценке по экспериментальным данным, хотя эта процедура основана на получении точных данных по спаду задержанной компоненты сразу после окончания импульса излучения, как это продемонстрировано на рис. 3 (кривая 1), что не всегда возможно в реальном эксперименте. Модифицированная модель дисперсионного переноса может быть названа двухпараметрической, в которой различаются сдвиги носителей в единичном электрическом поле до первого захвата ( $\mu_0\tau_0$ ) идвигающихся путем перезакхвата по ловушкам ( $\mu_0\tau_0$ ). Эти параметры определены экспериментально для обоих полимеров (см. табл. 2). Таким образом, устранена фундаментальная трудность в объяснении столь значительного спада РИЭ (до десятка раз, как это наблюдается в ПЭВД и ПП при 103 К) сразу после окончания импульса радиации. В работе [11] это явление ошибочно объяснялось влиянием геминальной рекомбинации.

Авторы выражают благодарность Д.Н. Садовничему за предоставленные данные расчетов по методу Монте-Карло, использованные в табл. 1.

Работа поддержана Программой фундаментальных исследований Национального исследовательского университета “Высшая школа экономики”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С. Диелектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005.
2. Тютнев А.П., Абрамов В.Н., Дубенсков П.И., Ванников А.В., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 6. С. 1437.
3. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2005. Т. 47. № 11. С. 1971.
4. Tyutnev A., Saenko V., Ikhsanov R., Krouk E. // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. 095501. <https://doi.org/10.1063/1.5109768>
5. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2006. Т. 48. № 11. С. 2015.
6. Tyutnev A.P., Saenko V., Mullakhmetov I., Abramshin A. // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. 175107. <https://doi.org/10.1063/5.0048649>
7. Муллахметов И.Р., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // ЖТФ. 2023. Т. 93. № 1. С. 130. <https://doi.org/10.31857/10.21883/JTF.2023.01.54072.207-22>
8. Tyutnev A.P., Saenko V., Mullakhmetov I., Abramshin A. // J. Appl. Phys. 2022. V. 132. 135105. <https://doi.org/10.1063/5.0106159>
9. Tyutnev A.P., Saenko V., Mullakhmetov I., Pozhidaev E. // J. Appl. Phys. 2023. V. 134. 095903. <https://doi.org/10.1063/5.0158855>
10. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986.
11. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 1. С. 79.
12. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2018. V. 46. P. 645. <https://doi.org/10.31857/10.1109/TPS.2017.2778189>
13. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2000. V. 42. № 1. С. 16.
14. Бартнев Г.М., Бартнева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
15. Никитенко В.Р. Нестационарные процессы переноса и рекомбинации носителей заряда в тонких слоях органических материалов. М.: НИЯУ МИФИ, 2011.
16. Khan M.D., Nikitenko V.R., Tyutnev A.P., Ikhsanov R.Sh. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 1652–1659. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11520>
17. Лукин Л.В. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 54. <https://doi.org/10.31857/10.31857/S0207401X23120075>
18. Лукин Л.В. // Хим. физика. 2024. Т. 44. № 12.
19. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 65. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21110030>
20. Симбирцева Г.В., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 64. <https://doi.org/10.31857/10.31857/S0207401X23120117>

## FEATURES OF INTERPRETATION OF PULSED RADIATION-INDUCED CONDUCTIVITY OF POLYMERS AT LOW TEMPERATURE

I. R. Mullakhmetov\*, V. S. Saenko, A. P. Tyutnev, E. D. Pozhidaev

*Tikhonov Moscow Institute of Electronics and Mathematics  
National Research University Higher School of Economics, Moscow, Russia**\*E-mail: sseew111@gmail.com*

The pulsed radiation-induced conductivity of polyethylene and polypropylene was studied at low (about 100 K) temperatures under the influence of electron pulses with an energy of 50 keV and a duration of 1 ms. To explain the results obtained, the Rose-Fowler-Vaisberg model was used. It is shown that when using it, it is necessary to take into account the difference in the shifts of carriers in a unit electric field before the first trapping ( $\bar{\mu}_0 \bar{\tau}_0$ ) and those moving by recapture along traps ( $\mu_0 \tau_0$ ) appearing in the theoretical Rose-Fowler-Vaisberg model. Both of these parameters were calculated based on the results of experimental results.

**Keywords:** electrons with energy 50 keV, numerical calculations, semi-empirical model of radiation electrical conductivity of polymers

## REFERENCES

1. A.P. Tyutnev, V.S. Saenko, E.D. Pozhidaev, N.S. Kostyukov, Dielectric properties of polymers in fields of ionizing radiation (Nauka, Moscow, 2005). [in Russian].
2. A.P. Tyutnev, V.N. Abramov, P.I. Dubenskov, A.V. Vannikov, V.S. Saenko, Reports of the USSR Academy of Sciences. **289** (6), 1437 (1986).
3. A.P. Tyutnev, D.N. Sadovnichiy, V.S. Saenko, E.D. Pozhidaev. Polymer Science, Series A. **47** (11), 1971 (2005).
4. A.P. Tyutnev, V.S. Saenko, R.Sh. Ikhsanov, E.A. Krouk. J. Appl. Phys. **126**, 095501 (2019).  
<https://doi.org/10.1063/1.5109768>
5. A.P. Tyutnev, R.Sh. Ikhsanov, V.S. Saenko, E.D. Pozhidaev. Polymer Science, Series A. **48** (11), 2015 (2006).
6. A.P. Tyutnev, V.S. Saenko, I.R. Mullakhmetov, A.E. Ab-rameshin. J. Appl. Phys. **129**, 175107 (2021).  
<https://doi.org/10.1063/5.0048649>
7. I.R. Mullakhmetov, A.P. Tyutnev, V.S. Saenko, E.D. Pozhidaev. Technical Physics. **93** (1), 130 (2023).  
<https://doi.org/10.21883/JTF.2023.01.54072.207-22>
8. A.P. Tyutnev, V.S. Saenko, I.R. Mullakhmetov, A.E. Ab-rameshin. J. Appl. Phys. **132**, 135105 (2022).  
<https://doi.org/10.1063/5.0106159>
9. A.P. Tyutnev, V.S. Saenko, I.R. Mullakhmetov, E.D. Pozhidaev. J. Appl. Phys. **134**, 095903 (2023).  
<https://doi.org/10.1063/5.0158855>
10. V.I. Gol'danskij, L.I. Trahtenberg, V.N. Flerov. *Tunnel phenomena in chemical physics* (Nauka, Moscow, 1986). [in Russian].
11. A.P. Tyutnev, V.S. Saenko, E.D. Pozhidaev. Khim. fizika **25** (1), 79 (2006).
12. A.P. Tyutnev, V.S. Saenko, E.D. Pozhidaev. IEEE Transactions on Plasma Science. **46** (3), 645 (2018).  
<https://doi.org/10.1109/TPS.2017.2778189>
13. A.P. Tyutnev, D.N. Sadovnichii, V.S. Saenko, E.D. Pozhidaev. Polymer Science, Series A. **42** (1), 16 (2000).
14. G.M. Bartenev, A.G. Barteneva. *Relaxation properties of polymers* (Khimiya, Moscow, 1992) [in Russian].
15. V.R. Nikitenko. *Non-stationary processes of transfer and recombination of charge carriers in thin layers of organic materials* (NRNU MEPhI, Moscow, 2011). [in Russian].
16. M.D. Khan, V.R. Nikitenko, A.P. Tyutnev, R.Sh. Ikhsanov. J. Phys. Chem. C. **123** (3), 1653 (2019).  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11520>
17. L.V. Lukin. Russ. J. Phys. Chem. B. **17** (6), 1300 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060180>
18. L.V. Lukin // Russ. J. Phys. Chem. B. **18** (6) (2024).
19. G. N. Gerasimov, V. F. Gromov, M. I. Ikim et al. Russ. J. Phys. Chem. B. **15** (6), 1102 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121310018>
20. G. V. Simbirtseva, S. D. Babenko. Russ. J. Phys. Chem. B. **17** (6), 1309 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060222>



УДК 542.86:537.8.029

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2025 г. Г. В. Симбирцева<sup>1\*</sup>, С. Д. Бабенко<sup>1</sup>

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

\*E-mail: sgvural@mail.ru

Поступила в редакцию 14.03.2024

После доработки 08.04.2024

Принята в печать 22.04.2024

Исследованы диэлектрические характеристики пленок поливинилового спирта, полученных из водных растворов полимера. Приведены результаты низкочастотных (25 Гц–1 МГц) и высокочастотных (9.8 ГГц) измерений. Обнаружено влияние фильтрации водного раствора поливинилового спирта на диэлектрические параметры исследованных образцов. Инфракрасные спектры обоих типов пленок идентичны и соответствуют литературным данным.

**Ключевые слова:** комплексная диэлектрическая проницаемость, электропроводность, ИК-спектроскопия, поливиниловый спирт.

**DOI:** 10.31857/S0207401X25010092

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений поиска новых функциональных материалов с различными свойствами является получение композиционных материалов на основе полимерной матрицы. Выбор поливинилового спирта (ПВС) в качестве основного полимера для различных видов наноразмерных наполнителей продиктован его биосовместимостью, нетоксичностью, биоразлагаемостью, пленкообразующей способностью, гидрофильностью, растворимостью в воде, химической стойкостью, доступностью и легкостью в переработке [1, 2]. Большое количество гидроксильных групп в ПВС препятствует агломерации с наноразмерными наполнителями и способствует их равномерному диспергированию в его матрице, а следовательно, и улучшению свойств композитов [2]. Благодаря таким свойствам ПВС выбирается в качестве базовой матрицы для наполнителей в различных приложениях [1, 3–6].

Уменьшение и устранение загрязнения окружающей среды с использованием электромагнитного излучения (ЭМИ) и новые стандарты беспроводной электросвязи требуют создания разнообразных доступных облегченных, экранирующих ЭМИ и радиопоглощающих композиционных материалов. Углеродные наноразмерные

структуры, используемые в качестве наполнителей в полимерных композиционных материалах, позволяют развивать новые подходы к созданию новых материалов с различными свойствами, а следовательно, и различными практическими приложениями при одновременном снижении количества наполнителей и уменьшении веса композиционных материалов. Сочетание вышеуказанных свойств поливинилового спирта и углеродных наноразмерных структур позволяет рассматривать композиты на их основе как перспективные материалы, поглощающие ЭМИ.

Настоящая работа посвящена исследованию электрофизических свойств полимерных пленок ПВС и возможного использования последних в качестве основы для композиционных материалов, содержащих углеродные наноразмерные структуры.

### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерного материала для получения пленок использовался коммерческий поливиниловый спирт марки 098-15(G) производства компании Sinoprec (China) с массовой долей основного вещества  $(\text{CH}_2\text{CHOH})_n$  не менее 95.3%, плотностью 1.19–1.31 г/см<sup>3</sup>, температурой плавления 220–230 °С, степенью гидролиза 98.6%,

температурой разложения 160–200 °С без предварительной очистки. Для получения нефiltroванного пленочного образца (**1-nF**) 6 г ПВС растворяли в 95 мл воды при температуре 80–93 °С в течение нескольких дней. Затем 6 г раствора помещали в тефлоновую емкость размером 2.4·7.1 см<sup>2</sup> и сушили 1 день при давлении  $(2\div 3) \cdot 10^{-2}$  Торр. и комнатной температуре. Затем нерастворимую часть водного раствора ПВС отфильтровывали фильтровальной бумагой №2. Фильтрованный пленочный образец (**2-F**) был изготовлен аналогично из 10 мл полученного фильтрованного раствора. В экспериментальных измерениях использовались свежеприготовленные пленки. Толщина пленок составляла 0.025 (**1-nF**) и 0.013 см (**2-F**) с плотностью соответственно 0.95 и 0.55 г/см<sup>3</sup>.

Инфракрасные спектры пленок ПВС регистрировались на ИК-фурье-спектрометре ФТ-02 (Люмекс, Россия) в области волновых чисел 450–3500 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. В низкочастотных измерениях определялись емкость  $C$  и сопротивление  $R$  пленок ПВС в двухэлектродной системе с диаметром латунных электродов 5 мм при давлении 2 МПа в диапазоне частот 25 Гц – 1 МГц с помощью измерителя иммитанса Е7-20 (Россия). Для корректности определения величин диэлектрической проницаемости и низкочастотной проводимости ( $\sigma_{\text{нч}}$ ), зависящих от неоднородности образца, указанные измерения были проведены в различных участках образца, и полученные значения усреднялись. Комплексную диэлектрическую проницаемость (КДП) образцов на высоких частотах (9.8 ГГц) измеряли резонаторным методом, для этого образцы помещали в стеклянные ампулы с внутренним диаметром 2–2.5 мм. Полученные значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ), диэлектрических потерь ( $\epsilon''$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) усреднялись по нескольким измерениям. Все измерения проводили при комнатной температуре, а их точность составляла 10 и 20% для  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  соответственно. Указанные методики изложены в работах [7–10].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Частотная зависимость диэлектрических характеристик материалов описывается комплексной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)$ , где  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  – частота при-

ложенного электромагнитного поля,  $\epsilon'(\omega)$  и  $\epsilon''(\omega)$  – действительная и мнимая части КДП, характеризующие диэлектрические поляризацию и потери в диэлектрике, с тангенсом угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$ . Для расчета низкочастотных диэлектрических параметров использовались измеренные значения емкости  $C$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ . Величины  $\epsilon'$  определялись как  $\epsilon' = Cd/S\epsilon_0$ , где  $d$  – толщина образца, м;  $S$  – площадь электрода, м<sup>2</sup>;  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – диэлектрическая проницаемость свободного пространства. Величины  $\epsilon''$  рассчитывались по соотношению  $\epsilon'' = \epsilon' \text{tg}\delta$ . В случае высокочастотных измерений  $\text{tg}\delta$  определялся из измеренных значений  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . Низкочастотная и высокочастотная проводимости ( $\sigma_{\text{нч}}$  и  $\sigma_{\text{свч}}$ ) вычислялись по соотношению  $\sigma = \epsilon_0 \omega \epsilon''$ .

Учитывая технологический процесс получения ПВС, в котором основным материалом служит поливинилацетат (ПВА), можно проанализировать экспериментальные результаты, рассматривая изготовленные пленки ПВС как систему ПВС + ПВА + вода, каждый компонент которой может давать вклад в их диэлектрические характеристики. Поскольку поливиниловый спирт – гигроскопичный полимер с ОН-группой, на его свойства могут влиять такие факторы, как метод его получения, молекулярно-массовое распределение, разветвленность, степень гидролиза, наличие остаточных ацетатных групп, воды [11–16]. Отмеченные факторы могут приводить к структурным неоднородностям пленок.

Измеренные ИК-спектры пленок ПВС (рис. 1) содержат характеристические полосы поглощения, которые относят к валентным колебаниям связей С–О при 1050–1140 см<sup>-1</sup> [17], С–Н/СН<sub>2</sub> при 2880–2960 см<sup>-1</sup> [1, 4, 17–19], О–Н при 3100–3500 см<sup>-1</sup> [1, 4, 17–20] и к деформационным колебаниям связей О–Н при 510–740 см<sup>-1</sup> [18] и СН<sub>2</sub> при 1320–1470 см<sup>-1</sup> [19]. Поглощения при 850 и 918 см<sup>-1</sup> приписываются колебаниям углеродного каркаса ПВС [4, 17]. При 1235 см<sup>-1</sup> наблюдается слабое поглощение, соответствующее колебаниям С–Н-связей [4, 17], а поглощение при 1660 см<sup>-1</sup> относится к валентным С=О-колебаниям карбонильной группы ПВС [4].

Измеренные низкочастотные зависимости параметров пленок ПВС представлены на рис. 2. Для конкретности в табл. 1 приведены эти значения для обеих пленок на частотах 60 Гц, 10 кГц и

Таблица 1. Низкочастотные электрофизические характеристики пленок поливинилового спирта

Образец	$f$ , Гц	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$	$\operatorname{tg}\delta$	$\sigma_{\text{нч}}$ , См/м
<b>1-nF</b>	60	4.99	0.35	0.07	$1.33 \cdot 10^{-9}$
	$10^4$	4.15	0.22	0.05	$1.16 \cdot 10^{-7}$
	$10^6$	3.40	0.28	0.08	$1.50 \cdot 10^{-5}$
<b>2-F</b>	60	3.09	0.17	0.06	$7.11 \cdot 10^{-10}$
	$10^4$	2.67	0.12	0.05	$6.67 \cdot 10^{-8}$
	$10^6$	2.57	0.20	0.08	$1.08 \cdot 10^{-5}$

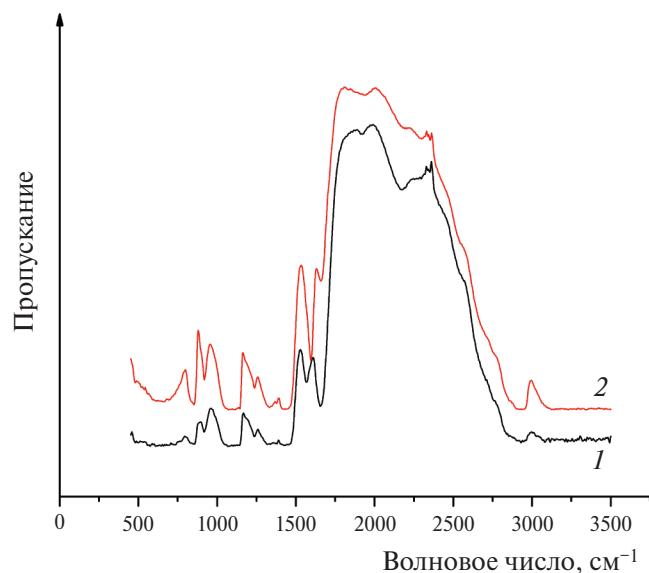


Рис. 1. ИК-спектры пленок, изготовленных из нефильтрованного (1) и фильтрованного (2) водных растворов поливинилового спирта: 1 – пленка 1-nF, 2 – пленка 2-F.

1 МГц. Уменьшение низкочастотных значений действительной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  (рис. 2a) и рост значений  $\sigma_{\text{нч}}$  (рис. 2г) с увеличением частоты типично для многих полимеров, и в литературе это связывается в основном с дипольной поляризацией [1, 21]. Поведение  $\varepsilon''$ , по-видимому, отображает структурную неоднородность исследуемых полимерных пленок ПВС и неконтролируемое содержание воды.

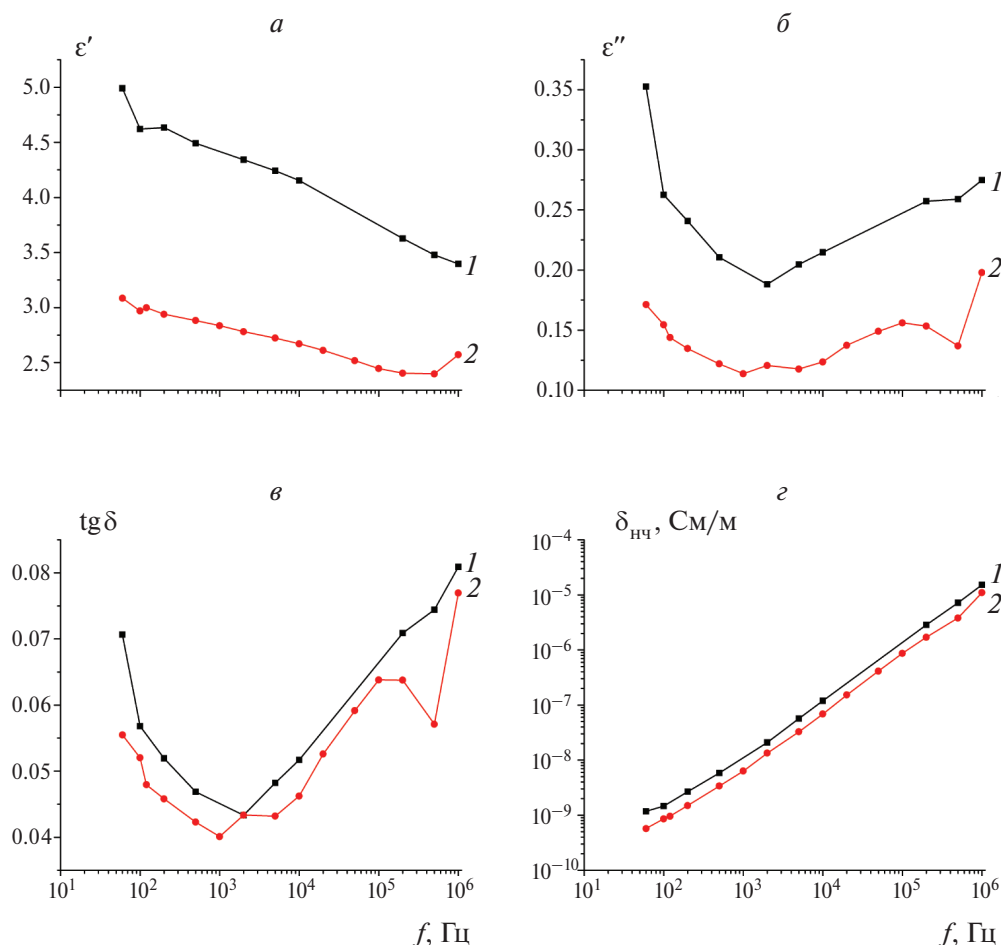
Фильтрация водного раствора поливинилового спирта привела к изменению низкочастотных и высокочастотных значений КДП пленок ПВС. Низкочастотные значения  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ ,  $\operatorname{tg}\delta$  и  $\sigma_{\text{нч}}$  уменьшились при сохранении тенденции их частотной зависимости (рис. 2, табл. 1). Можно предположить, что образец 2-F, полученный из фильтрованного раствора ПВС, более однородный по составу, чем образец 1-nF, полученный из исходного раствора; в нем может быть меньше неконт-

Таблица 2. Высокочастотные электрофизические характеристики пленок поливинилового спирта при  $f = 9.8$  ГГц

Образец	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$	$\operatorname{tg}\delta$	$\sigma_{\text{свч}}$ , См/м
<b>1-nF</b>	2.97	1.62	0.52	0.89
<b>2-F</b>	2.97	2.09	0.75	1.16

ролируемых примесей, что отражается на низкочастотных характеристиках. В табл. 2 приведены высокочастотные диэлектрические характеристики. Увеличение высокочастотных значений диэлектрических потерь пленки ПВС, приготовленной из отфильтрованного водного раствора ПВС, можно связать с более пористой структурой пленки 2-F, на что указывает ее меньшая плотность. Уменьшение плотности, по-видимому, связано с увеличением свободного объема [16], при изменении соотношения воздух – связанная вода.

Представленные в настоящей работе низкочастотные и высокочастотные значения  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$ , превышающие аналогичные значения для порошка ПВС [14], свидетельствуют о роли воды, содержащейся в исследованных пленках ПВС. Адсорбированная вода влияет на диэлектрические и физико-механические свойства полимерных композиционных материалов [13, 15, 16, 21–23]. Низкотемпературный режим получения исследованных пленок ПВС ( $< 100$  °C) способствует удержанию воды за счет ее взаимодействия с молекулами полимера. Испарение свободной воды происходит при температурах до 200 °C, а удаление химически связанной воды происходит в интервале 230–400 °C [19]. В исследованных пленках значения  $\varepsilon'$  (рис. 2a) гораздо меньше аналогичных для свободной воды [24], и это может быть обусловлено влиянием адсорбированной воды. Связывание молекул воды и ПВС в водном растворе, последующее присоединение молекул воды к группам полимерной молекулы ПВС могут ограничивать



**Рис. 2.** Влияние фильтрации водного раствора поливинилового спирта на низкочастотные комплексные диэлектрические проницаемости и проводимости ( $\epsilon'$  (а),  $\epsilon''$  (б),  $\text{tg}\delta$  (в),  $\sigma_{\text{нч}}$  (г)) пленок ПВС 1-нF (1) и 2-F (2).

их движение и увеличивать время релаксации по сравнению с молекулами свободной воды [14]. Сравнение частотных характеристик диэлектрической проницаемости воды в различных состояниях (твердом, адсорбированном, жидком) выявило сдвиг частотной дисперсии диэлектрической проницаемости в область более низких частот и существенное увеличение времени диэлектрической релаксации адсорбированной воды по сравнению с водой в жидкой фазе [24].

Диэлектрические характеристики пленок ПВС позволяют рассматривать возможность их использования в качестве основы полимерных композиционных материалов с углеродными наноразмерными наполнителями, поглощающих электромагнитное излучение [8, 10].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены низкочастотные (25 Гц – 1 МГц) и высокочастотные (9.8 ГГц) измерения ком-

плексных диэлектрических проницаемостей и электропроводности полимерных пленок поливинилового спирта, полученных из водных растворов полимера. Продемонстрировано влияние фильтрации водного раствора поливинилового спирта на электрофизические параметры полученных из него пленок. При этом влияния фильтрации на ИК-спектры пленок не обнаружено и они (спектры) соответствуют приведенным в литературе. Поливиниловый спирт может рассматриваться как основа полимерных композиционных материалов с углеродными наноразмерными наполнителями, поглощающих электромагнитное излучение.

Авторы выражают благодарность Л.Н. Тихомирову и А.М. Маркину за предоставление и измерение ИК-спектров пленок поливинилового спирта.

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № 122040500074-1).



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reddy P.L., Deshmukh K., Chidambaram K. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 4676.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-00761-y>
2. Sahu G., Das M., Yadav M. et al. // Polymers. 2020. V. 12. 374.  
<https://doi.org/10.3390/polym12020374>
3. Asriani A., Santoso I. // J. Phys. Sci. Eng. 2021. V. 6. P. 10.  
<https://doi.org/10.17977/um024v6i12021p010>
4. Rani P., Ahamed M.B., Deshmukh K. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. 064008.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab9853>
5. Rapisarda M., Malfense Fierro G.-P., Meo M. // Sci. Rep. 2021. V. 11. 10572.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-90101-0>
6. Kim M.P., Um D.-S., Shin Y.-E. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2021. V. 16. 35.  
<https://doi.org/10.1186/s11671-021-03492-4>
7. Викулова М.А., Цыганов А.Р., Артюхов Д.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 11. С. 3.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23110092>
8. Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 32.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22040094>
9. Симбирцева Г.В., Бабенко С.Д., Перепелицина Е.О. и др. // Журнал физ. химии. 2023. Т. 97. № 1. С. 175.  
<https://doi.org/10.31857/S0044453723010302>
10. Симбирцева Г.В., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 64.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23120117>
11. Kharazmi A., Faraji N., Hussin R. M. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2015. V. 6. P. 529.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.6.55>
12. Deshmukh K., Basheer Ahamed M., Deshmukh R.R. et al. // Eur. Polym. J. 2016. V. 76. P. 14.  
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.022>
13. El-Bashir S.M., Alwadai N.M., AlZayed N. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1154. P. 239.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.043>
14. Yeow Y.K., Abbas Z., Khalid K. et al. // Amer. J. Appl. Sci. 2010. V. 7. P. 270.
15. Amin E.M., Karmakar N., Winther-Jensen B. // Progr. Electromag. Res. B. 2013. V. 54. P. 149.
16. Cobos M., Fernández M. J., Fernández D. // Nano-materials. 2018. V. 8. 1013.  
<https://doi.org/10.3390/nano8121013>
17. Reddy P. L., Deshmukh K., Kovářík T. et al. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. 064007.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab955f>
18. Аллаяров С.Р., Корчагин Д.В., Аллаярова У.Ю. и др. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 1. С. 42.  
<https://doi.org/10.31857/S0023119321010022>
19. Gil-Castell O., Cerveró R., Teruel-Juanes R. et al. // J Renew. Mater. 2019. V. 7. № 7. P. 655.  
<https://doi.org/10.32604/jrm.2019.04401>
20. Pan X., Debije M.G., Schenning A.P.H.J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 28864.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c06415>
21. Kandhol G., Wadhwa H., Chand S. et al. // Vacuum. 2019. V. 160. P. 384.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.11.051>
22. Морозов Е.В., Ильичев А.В., Бузник В.М. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 11. С. 54.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23110067>
23. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Храмова А.В. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 35.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23010090>
24. Simakov I. G., Gulgenov Ch. Zh., Bazarova S. B. // IOP Conf. Series: J. Phys. 2019. V. 1281. 012073.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1281/1/012073>

## DIELECTRIC CHARACTERISTICS OF POLYVINYL ALCOHOL FILMS

G. V. Simbirtseva<sup>1\*</sup>, S. D. Babenko<sup>1</sup><sup>1</sup>*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia**\*E-mail: sgvural@mail.ru*

Dielectric characteristics of polyvinyl alcohol films obtained from aqueous solutions of the polymer have been investigated. The results of low-frequency (25 Hz – 1 MHz) and high-frequency (9.8 GHz) measurements are presented. The influence of filtration of aqueous solution of polyvinyl alcohol on dielectric parameters of the studied samples was found. The IR spectra of both types of films are identical and correspond to the literature data.

**Keywords:** complex dielectric permittivity, electrical conductivity, IR spectroscopy, polyvinyl alcohol

## REFERENCES

1. P.L. Reddy, K. Deshmukh, K. Chidambaram et al. J. Mater. Sci. Mater. Electron. **30**, 4676 (2019).  
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-00761-y>
2. G. Sahu, M. Das, M. Yadav et al. Polymers **12**, 374 (2020).  
<https://doi.org/10.3390/polym12020374>
3. A. Asriani, I. Santoso. JPSE (Journal of physical science and engineering) **6**, 10 (2021).  
<https://doi.org/10.17977/um024v6i12021p010>
4. P. Rani, M.B. Ahamed, K. Deshmukh. Mater. Res. Express **7**, 064008 (2020).  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab9853>
5. M. Rapisarda, G.-P. Malfense Fierro, M. Meo. Sci. Rep. **11**, 10572 (2021).  
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-90101-0>
6. M.P. Kim, D.-S. Um, Y.-E. Shin et al. Nanoscale Res. Lett. **16**, 35 (2021).  
<https://doi.org/10.1186/s11671-021-03492-4>
7. M.A. Vikulova, A.R. Tsyganov, D.I. Artyukhov et al. Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 1311 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S199079312306009X>
8. G.V. Simbirtseva, N.P. Piven, S.D. Babenko. Russ. J. Phys. Chem. B **16**, 323 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020233>
9. G.V. Simbirtseva, S.D. Babenko, E.O. Perepelitsina et al. Russ. J. Phys. Chem. A **97**, 243 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S0036024423010296>
10. G.V. Simbirtseva, S.D. Babenko. Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 1309 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060022>
11. A. Kharazmi, N. Faraji, R. M. Hussin et al. Beilstein J. Nanotechnol. **6**, 529 (2015).  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.6.55>
12. K. Deshmukh, M. Basheer Ahamed, R.R. Deshmukh et al. Eur. Polym. J. **76**, 14 (2016).  
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.022>
13. S.M. El-Bashir, N.M. Alwadai, N. AlZayed. J. Mol. Struct. **1154**, 239 (2018).  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.043>
14. Y.K. Yeow, Z. Abbas, K. Khalid et al. Am. J. Appl. Sci. **7**, 270 (2010).
15. E.M. Amin, N. Karmakar, B. Winther-Jensen. Progr. Electromag. Res. B **54**, 149 (2013).
16. M. Cobos, M. Jesús Fernández, D. Fernández. Nanomaterials **8**, 1013 (2018).  
<https://doi.org/10.3390/nano8121013>
17. P.L. Reddy, K. Deshmukh, T. Kovářik et al. Mater. Res. Express **7**, 064007 (2020).  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab955f>
18. S.R. Allayarov, D.V. Korchagin, U.Yu. Allayarova et al. High Energy Chemistry **55**, 40 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S0018143921010021>
19. O. Gil-Castell, R. Cerveró, R. Teruel-Juanes et al. J. Renew. Mater. **7**, 655 (2019).  
<https://doi.org/10.32604/jrm.2019.04401>
20. X. Pan, M. G. Debije, A. P. H. J. Schenning et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, **13**, 28864 (2021).  
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c06415>
21. G. Kandhol, H. Wadhwa, S. Chand et al. Vacuum **160**, 384 (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.11.051>
22. E.V. Morozov, A.V. Il'ichev, V.M. Bouznik. Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 1361 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060064>
23. M. V. Podzorova, Yu. V. Tertyshnaya, A. V. Khramkova. Russ. J. Phys. Chem. B. **17**, 163 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123010098>
24. I.G. Simakov, Ch.Zh. Gulgenov, S.B. Bazarova. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series **1281**, 012073 (2019).  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1281/1/012073>

УДК 543.27

## СТРУКТУРА, ПРОВОДИМОСТЬ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ NiO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, СИНТЕЗИРОВАННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2025 г. М. И. Иким<sup>1\*</sup>, А. Р. Ерофеева<sup>1</sup>, Е. Ю. Спиридонова<sup>1</sup>,  
В. Ф. Громов<sup>1</sup>, Г. Н. Герасимов<sup>1</sup>, Л. И. Трахтенберг<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: ikimmary1104@gmail.com

Поступила в редакцию 03.11.2023

После доработки 15.11.2023

Принята в печать 20.11.2023

Исследовано влияние метода синтеза композитов NiO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на их структурные, проводящие и сенсорные характеристики при детектировании водорода. Использовались импрегнирование наночастиц оксида индия солью нитрата никеля и гидротермальный метод с водными растворами соответствующих солей. Показано, что в процессе импрегнирования формируется оксид никеля в виде аморфных наночастиц на поверхности оксида индия, а при гидротермальной обработке ионы никеля внедряются в структуры In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В импрегнированных композитах размер частиц оксида индия не зависит от состава и составляет 60 нм, в то время как в гидротермальных композитах он уменьшается от 35 до 30 нм при увеличении содержания никеля. С увеличением содержания никеля от 0 до 3 вес. % для обоих методов синтеза проводимость падает, а сопротивление для гидротермальных образцов на порядок выше, чем в импрегнированных. Практически в два раза выше оказался и сенсорный отклик.

**Ключевые слова:** композит, гидротермальный метод, метод импрегнирования, оксид индия, проводимость, сенсорный отклик, водород.

**DOI:** 10.31857/S0207401X25010105

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Постоянный рост объемов выбросов в атмосферу токсичных и взрывоопасных газов приводит к необходимости разработки сенсоров для их обнаружения. Полупроводниковые сенсоры вызывают интерес ввиду их коммерческой доступности, простоты изготовления, хорошей стабильности и перспектив модернизации. Широкое применение в системах детектирования газов получили металлоксиды *n*-типа In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> (см., например, работы [1–4]). В бинарных сенсорах использование In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> связано с высокой концентрацией электронов в зоне проводимости [5–8].

Оксид индия кристаллизуется в двух полиморфных модификациях: кубической и ромбоэдрической, свойства которых влияют на проводящие и сенсорные характеристики. Проводимость ромбоэдрической фазы оксида индия в 8–12 раз и сенсорный отклик в 1.5–2 раза превышают аналогичные характеристики для его кубической

фазы [6]. Добавление каталитически активного оксида к оксиду индия приводит к повышению чувствительности при детектировании различных газообразных веществ [9]. Легирование In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ионами разной валентности также способствует улучшению селективности и чувствительности при детектировании опасных газов [4].

Одним из наиболее перспективных полупроводников *p*-типа, используемых в качестве добавки для газовых сенсоров, является оксид никеля ввиду его химической и термической стабильности, а также высокой каталитической активности. Такая добавка способствует снижению рабочей температуры и уменьшению времени отклика/восстановления [10]. Легирование оксида индия при введении 5 мольн. % NiO способствует увеличению сенсорного отклика по сравнению с чистым In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при детектировании 200 ppm CH<sub>4</sub> при относительно низкой рабочей температуре [11]. Введение 2 мольн. % Ni в In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит

к росту отклика на 10 ppm NO<sub>2</sub> в 12 раз по сравнению с чистым In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при рабочей температуре 200 °C [12]. Кроме того, датчик показал низкий предел обнаружения оксида азота – 5 ppb.

В данной работе исследовано влияние метода синтеза на структурные характеристики, проводимость и сенсорные свойства слоев на основе наноразмерных композитов NiO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при детектировании водорода в широком интервале температур. Композиты получали методом импрегнирования наночастиц порошка оксида индия солью нитрата никеля с последующей трансформацией последней в оксид и гидротермальным методом с использованием нитратов водных растворов никеля и индия.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиты NiO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащие от 0 до 3 мас.% оксида никеля, были синтезированы двумя методами: гидротермальным [13] и импрегнирования [14]. Для получения импрегнированных композитов использовался коммерческий порошок In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки AnalaR чистотой 99.5% производства компании BDH/Merck Ltd. (UK), а также нитрат никеля Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O марки “ХЧ” (ГОСТ 5106–77). Порошок оксида индия помещали в водный раствор нитрата никеля и выдерживали при комнатной температуре в течение 24–48 ч. Дальнейшее удаление воды проводили при температуре около 70–80 °C, затем нагревали образцы в течение нескольких часов до 500 °C для получения импрегнированных композитов.

Для гидротермального синтеза в качестве прекурсоров использовали нитрат индия In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O чистотой ≥99.5% и нитрат никеля Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O чистотой ≥99%. Для получения оксида индия 2 ммоль нитрата индия и 18 ммоль мочевины растворяли в 80 мл дистиллированной воды. Для формирования композитов в вышеописанный состав добавляли необходимые количества нитрата никеля. Синтезированные растворы выдерживали в ультразвуковой бане в течение 1 ч при температуре 30 °C. Далее их помещали в автоклав с тефлоновым покрытием объемом 100 мл для проведения гидротермальной обработки в течение 3 часов при температуре 160 °C. Полученные гидроксиды отделяли с помощью центрифугирования на протяжении 5 мин со скоростью 4500 об/мин, а затем промывали

дистиллированной водой и отжигали на воздухе при 500 °C.

Фазовый состав, структура и морфология полученных композитов были изучены методами рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре Smartlab SE производства компании Rigaku (Japan) с использованием Cu(K<sub>α</sub>)-излучения с длиной волны 1.5406 Å и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Tescnaі Osiris компании FEI (USA), снабженном системой энергодисперсионного анализа.

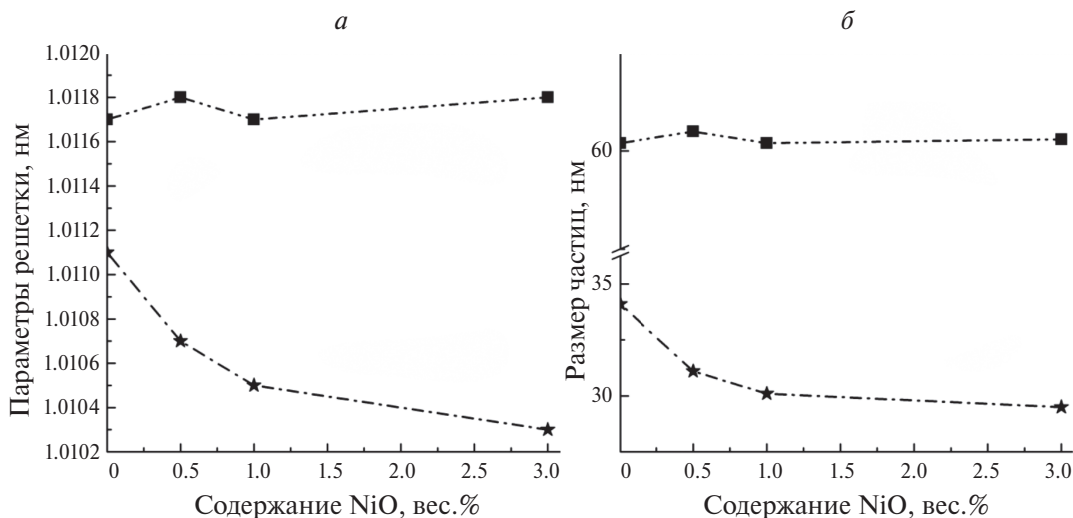
Для определения проводимости и сенсорных свойств синтезированные композиты смешивали с дистиллированной водой. Полученную пасту наносили на специальный чип, оснащенный нагревателем и контактами. Далее постепенно повышали температуру до 550 °C до достижения постоянного сопротивления полученной пленки.

Сенсорный отклик на H<sub>2</sub> исследовали с помощью разработанной установки в диапазоне температур 300–550 °C. Чип с нанесенным чувствительным слоем помещали в специальную камеру объемом около 1 см<sup>3</sup>, в которую подавался очищенный воздух или газовая смесь, содержащая 0.9% H<sub>2</sub>. Скорость прокачки газов через камеру составляла 200 мл/мин, точность поддержания температуры находилась в пределах 1 °C. Отклик определяли как  $S = R_0/R_g$ , где  $R_0$  – начальное сопротивление датчика (до подачи анализируемой смеси), а  $R_g$  – минимальное значение сопротивления датчика после введения анализируемого газа. Изменение сопротивления датчика фиксировали с помощью цифрового мультиметра производства компании Keysight Technologies, Inc. (USA), сигнал с которого передавался на компьютер.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные рентгенофазового анализа показали, что независимо от методики синтеза, при добавлении NiO в различных концентрациях в композит регистрируются только пики, соответствующие кубической фазе оксида индия с преимущественной ориентацией (222). Отсутствие никеля или его соединений может быть связано с растворением ионов никеля в решетке In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, формированием рентгеноаморфной фазы или же малым количеством NiO.





**Рис. 1.** Зависимость параметра решетки (*a*) и размера частиц (*b*)  $\text{In}_2\text{O}_3$  от содержания  $\text{NiO}$  в композитах, полученных методом импрегнирования (квадраты) и гидротермальным методом (звездочки).

С увеличением содержания никеля в композитах, синтезированных гидротермальным методом, происходит смещение дифракционного угла в сторону больших значений, в то время как в импрегнированных композитах сдвиг пиков незначителен. Ионный радиус  $\text{Ni}^{2+}$  составляет  $0.75 \text{ \AA}$ , что меньше этой величины для  $\text{In}^{3+}$  —  $0.81 \text{ \AA}$ . Следовательно, внедрение ионов никеля в кристаллическую решетку  $\text{In}_2\text{O}_3$  приводит к сдвигу дифракционных пиков оксида индия в сторону больших углов.

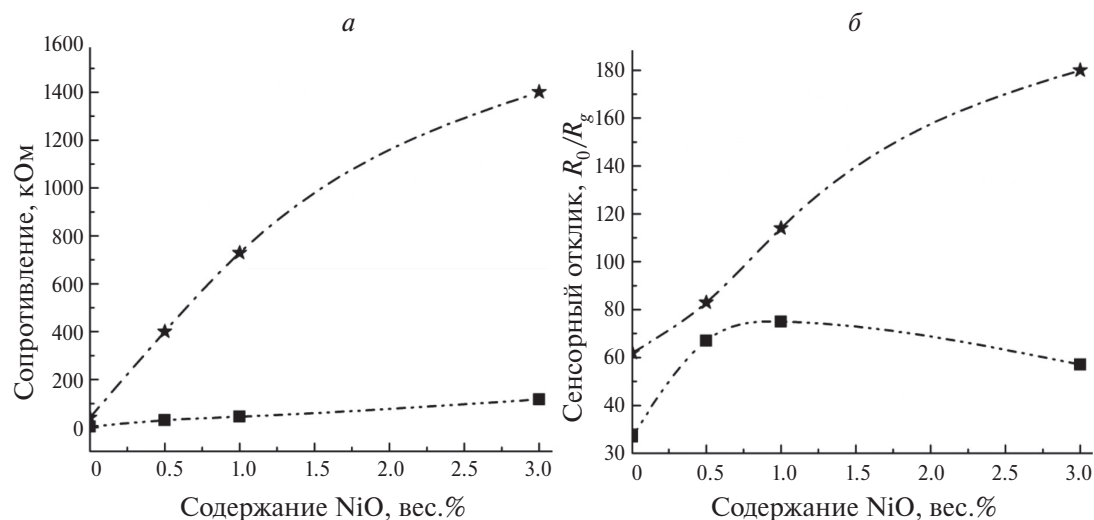
По мере введения  $\text{NiO}$  в композиты, полученные гидротермальным методом, параметр решетки уменьшается, что связано с различием ионных радиусов, а в импрегнированных образцах параметр решетки практически не зависит от содержания оксида никеля в композите (рис. 1*a*). То есть можно предположить, что для гидротермальных образцов никель внедряется в структуру оксида индия, а в импрегнированных образцах на поверхности  $\text{In}_2\text{O}_3$  формируется рентгеноаморфный оксид никеля.

Размеры частиц были рассчитаны из данных рентгенофазового анализа с использованием уравнения Дебая—Шеррера по ширине пика на его полувысоте и составили около 60 нм в случае импрегнированных образцов и 35–30 нм для композитов, полученных гидротермальным методом (рис. 1*b*). Увеличение концентрации оксида никеля в гидротермальных композитах сопровождается уменьшением размера частиц от 35 до 30 нм, что связано с возникновением деформаций

из-за замещения индия в кристаллической решетке. Введение ионов никеля в структуру  $\text{In}_2\text{O}_3$  препятствует росту кристаллов. В случае импрегнированных образцов, в отличие от гидротермальных, добавление оксида никеля не оказывает существенного влияния на размер частиц (рис. 1*b*).

Согласно данным ПЭМ у импрегнированных композитов  $\text{NiO-In}_2\text{O}_3$  на пористой поверхности оксида индия (размер частиц — до 100 нм) после пропитки нитратом никеля и дальнейшей термообработки формируются сферические частицы размером до 20 нм. В случае гидротермальных образцов частицы имеют кубическую форму с размером  $\sim 30$  нм, что согласуется с данными РФА. Результаты энергодисперсионного анализа показали, что в гидротермальных композитах ионы никеля равномерно распределены в частицах оксида индия. В то время как у импрегнированных композитов на поверхности оксида индия наблюдаются частицы, содержащие только ионы никеля. При этом некоторое количество никеля распределено в поверхностном слое частиц оксида индия. Данные ПЭМ, энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализов хорошо согласуются между собой.

Для композитов  $\text{NiO-In}_2\text{O}_3$ , полученных методом импрегнирования и гидротермальным методом, были проведены исследования проводимости и сенсорных свойств в интервале температур 300–550 °С. Независимо от метода синтеза наблюдается увеличение проводимости с ростом



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость сопротивления (а) и сенсорного отклика при детектировании 0.9% H<sub>2</sub> (б) композитов, полученных разными методами. Обозначения те же, что и на рис. 1.

температуры, что характерно для полупроводников *n*-типа. Зависимость сопротивления от содержания никеля для импрегнированных и гидротермальных композитов показана на рис. 2а. Видно, что с увеличением содержания никеля сопротивление растет для обоих методов синтеза.

Поскольку работа выхода электронов из NiO (5.5 эВ) больше, чем из In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4.3 эВ), перенос электронов происходит от наночастиц In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к наночастицам NiO, что приводит к увеличению сопротивления композитов из-за уменьшения концентрации электронов в хорошо проводящих частицах оксида индия. В процессе гидротермального синтеза ионы никеля (Ni<sup>2+</sup>) внедряются в решетку In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, замещая ионы In<sup>3+</sup>. Одновременно с этим образуются положительно заряженные кислородные вакансии V<sub>O</sub><sup>+</sup>, что обеспечивает при замещении баланс положительных и отрицательных зарядов. Аналогичный процесс наблюдался при формировании гидротермальных композитов ZnO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащих до 20 вес.% оксида цинка [15].

Отметим, что сопротивление гидротермальных образцов на порядок выше, чем импрегнированных композитов. Это может быть связано с тем, что число ионов In<sup>3+</sup>, замещенных ионами Ni<sup>2+</sup> при гидротермальном синтезе композитов больше, чем при импрегнировании, когда формирование композита сосредоточено в основном в поверхностных слоях нанокристаллов.

В композитах NiO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> независимо от способа их синтеза температурная зависимость сенсорного отклика имеет типичный для полупровод-

никовых сенсоров вид кривой с максимумом  $S_{max}$  при определенной температуре  $T_{max}$ . Увеличение содержания оксида никеля приводит к снижению рабочей температуры в гидротермальных образцах на 60 °С, а в импрегнированных – на 20 °С. Такое снижение может быть связано с высокой каталитической активностью NiO. Так, например, рабочая температура композитов, полученных сольвотермическим методом, была снижена на 60 °С при детектировании метана [16]. Сенсорный отклик гидротермальных композитов при детектировании водорода для всех составов практически в 2 раза превышает отклик образцов, полученных методом импрегнирования (рис. 2б). Причиной этого может быть малый размер наночастиц оксида индия, так как прочность связи в их решетке ослаблена, что приводит к значительному снижению энергии образования вакансий. Увеличение концентрации кислородных вакансий, являющихся центрами хемосорбции кислорода и анализируемого газа, способствует увеличению сенсорной активности гидротермальных композитов.

Способ синтеза композитов NiO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенным образом влияет на характер изменения их сенсорного отклика в зависимости от концентрации оксида никеля (рис. 2б). Для импрегнированных образцов наблюдается максимум при введении 1 мас.% NiO. Дальнейшее введение оксида никеля в композит приводит к некоторому падению сенсорного отклика в отличие от гидротермальных композитов, где введение 3 мас.% NiO вызывает резкое повышение сенсорной чувствительности. Это связано с взаимодействием

между компонентами: в гидротермальных композитах ионы никеля внедряются в решетку оксида индия, а в композитах, синтезированных методом импрегнирования, наночастицы оксида никеля формируются на поверхности наночастиц  $\text{In}_2\text{O}_3$  [17].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования свойств композитов  $\text{NiO}-\text{In}_2\text{O}_3$  показывают, что метод их синтеза оказывает значительное влияние на структурные характеристики, проводимость и чувствительность при детектировании водорода. В случае синтеза образцов методом импрегнирования на поверхности крупных частиц оксида индия размером ~60 нм образуется рентгеноаморфный  $\text{NiO}$ . Образование наночастиц оксида никеля не приводит к изменению структурных характеристик и размера частиц оксида индия. Напротив, в гидротермальных образцах ионы никеля равномерно распределены по объему наночастиц  $\text{In}_2\text{O}_3$ , размер которых уменьшается от 35 до 30 нм при увеличении концентрации никеля.

Проводимость образцов независимо от способа синтеза монотонно понижается с увеличением концентрации оксида никеля в композите. Это изменение в случае импрегнированных образцов связано с переносом электронов между наночастицами, образующими композит, а в гидротермальных образцах — с модификацией электронной структуры  $\text{In}_2\text{O}_3$ . При этом значения сопротивления и сенсорного отклика на водород гидротермальных композитов при всех концентрациях никеля выше, чем импрегнированных.

Детальное исследование свойств композитов  $\text{NiO}-\text{In}_2\text{O}_3$ , выполненное в данной работе, указывает на существенную роль взаимодействия между металлоксидными компонентами, что позволит в дальнейшем рассмотреть механизмы такого взаимодействия в сенсорном процессе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00037; <https://rscf.ru/project/22-19-00037/>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Q., Zeng W., Li Y. // *Sens. Actuators, B*. 2022. V. 359. P. 131579.
2. Zhang C., Xu K., Liu K., Xu J., Zheng Z. // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 472. P. 214758.
3. Krishna K.G., Parne S., Pothukanuri N. et al. // *Sens. Actuators, A*. 2022. V. 341. P. 113578.
4. Trakhtenberg L.I., Ikim M.I., Ilegbusi O.J., Gromov V.F., Gerasimov G.N. // *Chemosens.* 2023. V. 11 № 6. P. 320.
5. Yan S., Song W., Wu D., Jin S., Dong S., Hao H., Gao W. // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 896. P. 162887.
6. Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 5. С. 71.
7. Jimenez L.C., Mendez H.A., Paez B.A., Ramirez M.E., Rodriguez H. // *Braz. J. Phys.* 2006. V. 36. P. 1017.
8. Prathap P., Gowri D.G., Subbaiah Y.P.V., Ramakrishna R.K.T., Ganesan V. // *Current Appl. Phys.* 2008. V. 8. P. 120.
9. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И. // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 11. С. 65.
10. Fan X., Xu Y., He, W. // *RSC Advances*. 2021. V. 11. № 19. P. 11215.
11. Zhang Y., Cao J., Wang Y. // *Vacuum*. 2022. V. 202. P. 111149.
12. Jin Z., Wang C., Wu L. et al. // *Sens. Actuators, B*. 2023. V. 377. P. 133058.
13. Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. № 12. С. 79.
14. Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 12. С. 76.
15. Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // *Хим. физика*. 2024. Т. 43. № 1. С. 102.
16. Wang Y., Yao M., Guan R., Zhang Z., Cao J. // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 854. P. 157169.
17. Ikim M.I., Gromov V.F., Gerasimov G.N. et al. // *Micromachines*. 2023. V. 14(9). P. 1685.

# STRUCTURE, CONDUCTIVITY AND SENSOR PROPERTIES OF NiO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COMPOSITES SYNTHESIS BY DIFFERENT METHODS

M. I. Ikim<sup>1\*</sup>, A. R. Erofeeva<sup>1</sup>, E. Yu. Spiridonova<sup>1</sup>, V. F. Gromov<sup>1</sup>,  
G. N. Gerasimov<sup>1</sup>, L. I. Trakhtenberg<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

\*E-mail: ikimmary1104@gmail.com

The effect of the synthesis method of NiO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites on their structural, conductive and sensory characteristics when detecting hydrogen was studied. Impregnation of indium oxide nanoparticles with a nickel nitrate salt and a hydrothermal method with aqueous solutions of the corresponding salts were used. It has been shown that during the impregnation process, nickel oxide is formed in the form of amorphous nanoparticles on the surface of indium oxide, and during hydrothermal treatment, nickel ions are introduced into In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structures. In impregnated composites, the particle size of indium oxide does not depend on the composition and is 60 nm, while in hydrothermal composites it decreases from 35 to 30 nm with increasing nickel content. With an increase in nickel content from 0 to 3 wt.% for both synthesis methods, the conductivity decreases, and the resistance for hydrothermal samples is an order of magnitude higher than for impregnated ones. The sensory response was almost twice as high.

**Keywords:** composite, hydrothermal method, impregnation method, indium oxide, conductivity, sensory response, hydrogen.

## REFERENCES

1. Q. Li, W. Zeng, Y. Li. *Sens. Actuators B.* **359**, 131579 (2022).
2. C. Zhang, K. Xu, K. Liu, J. Xu, Z. Zheng, *Coord. Chem. Rev.* **472**, 214758 (2022).
3. K.G. Krishna, S. Parne, N. Pothukanuri, V. Kathirvelu, S. Gandi, D. Joshi. *Sens. Actuators A.* **341**, 113578 (2022).
4. L.I. Trakhtenberg, M.I. Ikim, O.J. Ilegbusi, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov. *Chemosens.* **11**, 320 (2023).
5. S. Yan, W. Song, D. Wu, S. Jin, S. Dong, H. Hao, W. Gao, *J. Alloys Compd.* **896**, 162887 (2022).
6. M.I. Ikim, E.Y. Spiridonova, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov, L.I. Trakhtenberg, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 774 (2023).
7. L.C. Jimenez, H.A. Mendez, B.A. Paez, M.E. Ramirez, H. Rodriguez. *Braz. J. Phys.* **36**, 1017 (2006).
8. P. Prathap, D.G. Gowri, Y.P.V. Subbaiah, R.K.T. Ramakrishna, V. Ganesan // *Current Appl. Phys.* **8**, 120 (2008).
9. G.N. Gerasimov, V.F. Gromov, M.I. Ikim, L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 1072 (2021).
10. X. Fan, Y. Xu, W. He. *RSC advances.* **11**, 11215 (2021).
11. Y. Zhang, J. Cao, Y. Wang. *Vacuum.* **202**, 111149 (2022).
12. Z. Jin, C. Wang, L. Wu, H. Song, X. Yao, J. Liu, F. Wang. *Sens. Actuators B.* **377**, 133058 (2023).
13. M.I. Ikim, E.Y. Spiridonova, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov, L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 1180 (2022).
14. V.F. Gromov, M.I. Ikim, G.N. Gerasimov, L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **15**, 1084 (2021).
15. M.I. Ikim, E.Y. Spiridonova, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov, L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **18**, 283 (2024).
16. Y. Wang, M. Yao, R. Guan, Z. Zhang, J. Cao. *J. Alloys Compd.* **854**, 157169 (2021).
17. M.I. Ikim, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov, E.Y. Spiridonova, A.R. Erofeeva, K.S. Kurmangaleev, L.I. Trakhtenberg. *Micromachines.* **14**, 1685 (2023).



УДК 687.512 621.793.72

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ И ЛОКАЛЬНЫХ УПРУГИХ СВОЙСТВ ВОЛОСА ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2025 г. Н. А. Ерина\*

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

\*E-mail: natalia.erina@mail.ru

Поступила в редакцию 25.12.2023

После доработки 18.01.2024

Принята в печать 22.01.2024

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режиме прерывистых осцилляций зонда (Tapping Mode<sup>TM</sup>) детально исследована микроструктура волоса человека в поперечном и продольном сечениях. Кроме того, с помощью индентации на основе АСМ определялись локальные упругие свойства (локальный модуль Юнга,  $E_{\text{лок}}$ ) в различных структурных зонах волоса. Для количественного анализа  $E_{\text{лок}}$  проводилась точная калибровка системы и оценка геометрии иглы зонда. Для расчета  $E_{\text{лок}}$  использовалась адаптированная контактная механическая модель Снеддона.

**Ключевые слова:** волос человека, атомно-силовая микроскопия, АСМ-индентация, кератин, внутренняя структура волоса, локальный модуль Юнга.

DOI: 10.31857/S0207401X25010117

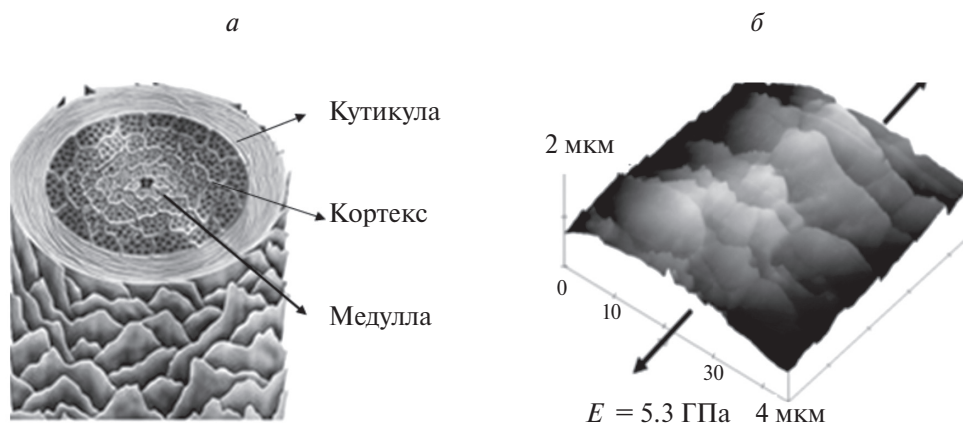
### 1. ВВЕДЕНИЕ

Структурно волос человека представляет собой сложную иерархическую организацию на основе кератина — ороговевших производных эпителиальных клеток кожи. Кератины представляют собой семейство фибриллярных белков, обладающих высокой механической прочностью. С химической точки зрения волосы состоят из 65–95%  $\alpha$ -алифатических аминокислот тирозина, глицина и цистеина, 15–35% воды, 1–9% липидов и менее 1% ферментов, пигментов и холестерина. Высокое содержание серосодержащего цистеина приводит к установлению дисульфидных связей между соседними цепочками кератина и образованию цистеиновых единиц. Наряду с дисульфидными связями в структуре волос находится много пептидных связей, содержащих многочисленные —СО и —NH-группы, которые образуют водородные связи между соседними белковыми волокнами. Образующаяся сшитая структура кератина отвечает за форму, структуру и прочность волокон волоса [1]. Установлено, что химический состав волос может варьироваться в зависимости от происхождения, пола, возраста и других условий жизнедеятельности организма.

Волос состоит из трех морфологических областей (рис 1а): внешней (кутикула), корковой (кортекс) и сердцевинной (медулла). Кутикула представляет собой внешнюю защитную оболочку волосяного стержня, представляющую собой ороговевшие безъядерные клетки, расположенные в виде чешуек, образующих характерный рисунок и состоящих из белкового вещества, содержащего кератин и серу.

Структура кутикулы сложна и подразделяется на несколько функциональных субслоев: эпикутикула, А-слой, экзокутикула и эндокутикула. Органические компоненты кутикулы (липиды, протеины и воскоподобные вещества) обеспечивают волосам эластичность и естественный блеск. При повреждении волосяного покрова его наружные клетки отмирают и начинают отслаиваться, а поверхность волоса теряет гладкость и здоровый вид [2].

Средняя область волоса (кортекс) занимает до 80% объема стержня волоса и в наибольшей степени определяет комплекс его механических свойств. Кортекс построен из длинных плотноупакованных клеток различного типа (пара- и орто-) спиралевидной формы, соединенных меж-



**Рис. 1.** *a* — Схематическое изображение внутренней структуры волоса; *б* — трехмерное топографическое изображение внешнего слоя волоса, полученное на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode<sup>TM</sup> в режиме прерывистых осцилляций зонда (Tapping Mode<sup>TM</sup>). Модуль Юнга волоса при одноосном растяжении определялся на разрывной испытательной машине Instron-3365 (UK).

клеточным веществом. Паракортикальные клетки обладают однородной формой и есть только у прямых волос, а благодаря ортокортикальным неоднородным клеткам волосы выются. Каждая клетка кортекса состоит из пучков кератиновых протофибрилл, последовательно формирующих микро-, а затем макрофибриллы, ориентированные вдоль основной оси волоса [3]. Кроме того, установлено, что именно кортекс содержит пигмент меланин, определяющий цвет волос [4].

Сердцевина волоса (медулла) представляет собой рыхлоупакованный канал из протеиновых неороговевших клеток в центральной части волоса, который может быть сплошным или фрагментированным. Есть предположение, что медулла является частью выделительной системы волоса и содержит тяжелые металлы и следы лекарственных препаратов [2].

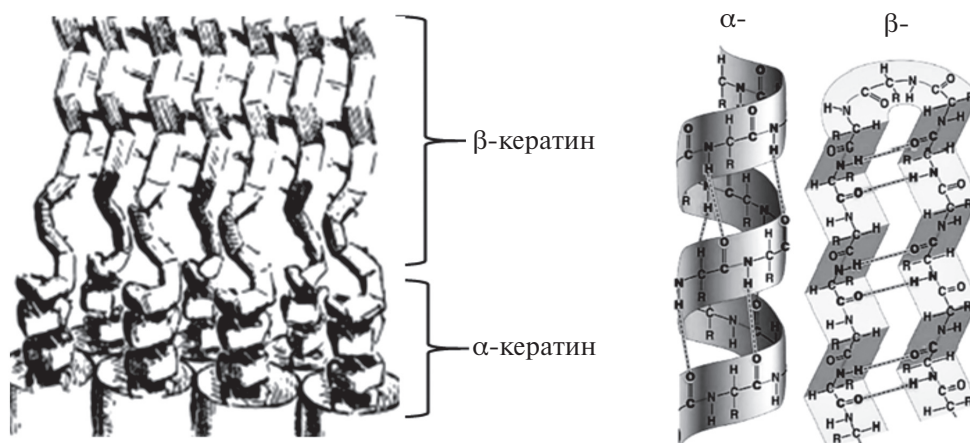
Волос на 80–90% состоит из кератина. Остальными веществами в основном являются вода (для эластичности) и липиды (для защиты). По сути стержень волоса — это разные виды кератина, собранные в элементы разной формы, которые связаны между собой кератиновоподобным цементом [2]. Еще в 1951 г. с помощью рентгеновского метода и экспериментов по модельному построению белков с учетом длин связей и валентных углов было показано, что фибриллярный материал волос состоит из спиралевидных  $\alpha$ -кератиновых волокон [5]. Также было предположено, что существует и другая форма сборки кератина в виде складчатых пластин  $\beta$ -кератина, которые могут обратимо растягиваться примерно

до 100%-ного удлинения (рис. 2) [6]. Такая чрезвычайно сложная структура волоса обеспечивает его высокие механические свойства.

Большое количество исследований волокон натуральной шерсти было проведено для установления связи между тонкой текстурой матрицы микрофибрилл и макроскопическими свойствами волокна. Был описан молекулярный механизм деформации микрофибрилл как постепенный переход от  $\alpha$ -спиральных клубков к  $\beta$ -слоистым структурам [7]. С использованием этого механизма в качестве основного были предприняты попытки объяснить упругий отклик кератиновых волокон с точки зрения двух его структурных субкомпонентов [8]. Величина модуля упругости волоса (модуль Юнга) может варьироваться от 2 до 8 ГПа в зависимости от этнической принадлежности, пола и возраста человека. Предел прочности при растяжении составляет от 200 до 300 МПа, что эквивалентно прочности свинца, меди или платины и сравнимо с прочностью стали [4, 9].

В настоящее время для получения структурной информации различных материалов широко используется метод сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) [10], включающей несколько методических подходов: туннельную зондовую микроскопию, позволяющую получать информацию о топографии и электрических характеристиках электропроводящих материалов [11–14], и атомно-силовую микроскопию (АСМ) [15].

Последняя позволила расширить область применения метода СЗМ на широкий спектр мате-



**Рис. 2.** Иллюстрация упаковки спиралевидных ансамблей  $\alpha$ -кератина, которые при растяжении превращаются в складчатые пластины  $\beta$ -кератина.

риалов за счет регистрации различных сил межатомного взаимодействия зонда с поверхностью образца. Основной принцип АСМ заключается в регистрации различных сил взаимодействия (притяжения или отталкивания) между зондом, находящимся на конце упругой микроконсоли (кантилевере), и поверхностью исследуемого образца [16]. В отличие от широко используемых электронной и трансмиссионной электронной микроскопий, где требуется специальные приемы подготовки поверхности и контрастирования компонентов образца, АСМ не является инвазивной методологией. Кроме того, АСМ позволяет с высоким пространственным разрешением одновременно исследовать топографию, структурные особенности и зондировать локальные физико-механические свойства (упругость, адгезию, электромагнитные характеристики) многих материалов [17].

Ключевым шагом в развитии применений метода АСМ была разработка колебательного режима, или прерывистого контакта (TappingMode™) [18]. В этом режиме зонд взаимодействует с поверхностью образца в течение очень короткого промежутка времени, что минимизирует влияние латеральных сил трения во время сканирования и позволяет исследовать очень мягкие образцы без повреждения их поверхности. В начале процедуры упругая балка (кантилевер) с зондом на конце с помощью пьезоэлемента приводится в свободное колебание в вертикальном направлении на своей резонансной частоте и соответствующей амплитуде. Демпфирование амплитуды из-за возникающих сил притяжения между зондом и образцом является механизмом

для генерации топографии поверхности. Одновременно картируется так называемое фазовое изображение, изменение контраста на котором обусловлено сдвигом фазового угла колебаний при взаимодействии зонда с областями материала, обладающими различными механическими свойствами. Как правило, более яркий контраст на фазовом изображении соответствует наиболее жестким и менее диссипативным областям материала. Однако по фазовому контрасту нельзя количественно определить какую-либо конкретную механическую характеристику материала, так как сдвиг фазы колебаний кантилевера обусловлен конволюцией эластичного, адгезионного и диссипативного вкладов в момент контакта зонда с образцом [19].

Для количественного определения локальных физико-механических свойств материалов теоретически и экспериментально подтвержденным методом стала индентация [20], в том числе с применением АСМ-методологии (далее – АСМ-индентация [21]). Этот метод испытания материалов основан на вдавливании индентора в образец и регистрации так называемых силовых кривых (СК), представляющих зависимость глубины вдавливания ( $H$ ) от приложенной нагрузки ( $F$ ) – см. рис. 3.

Кривая нагружения отражает работу, затраченную на преодоление сопротивления материала, определяемого его жесткостью (твердостью) при вдавливании индентора. Обратный процесс разгрузки есть работа, затрачиваемая на восстановление материала. Во многих случаях деформирование происходит с развитием пластичности,



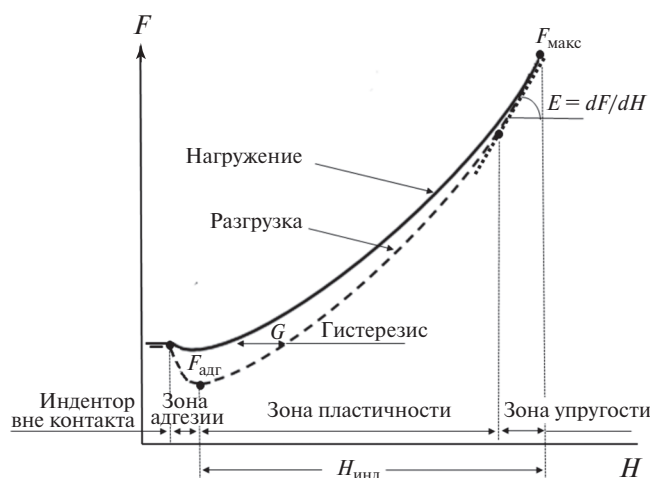


Рис. 3. Условная силовая кривая, полученная методом наноиндентации.

когда восстановление проходит не упруго, а с запаздыванием из-за наличия в материале различных по вязкости структурных элементов. Это приводит к потере (диссипации) энергии в течение цикла разгрузки и выражается на СК как разница между кривыми нагружения и разгрузки, или гистерезис. Поэтому для расчета модуля упругости ( $E$ ) анализируют только верхний прямолинейный участок разгрузочной кривой по тангенсу его наклона, где материал упруго откликается в ответ на приложенную силу ( $F_{\text{макс}}$ ), а влияние сил адгезии минимально и гистерезис еще не проявляется.

При этом для адекватной интерпретации данных АСМ и их последующего использования для характеристики локальных механических свойств материалов требуется хорошее понимание эффектов взаимодействия зонда и образца. Существует множество контактных моделей для определения твердости и упругости материалов при индентировании. Один из популярных подходов в этой области основан на решении Снеддона, связывающим нагрузку с деформацией и формируемой контактной площадью для определения коэффициентов формы различных осесимметричных инденторов (цилиндра, конуса, шара и параболоида вращения) [22].

С помощью АСМ-индентации были проведены исследования относительно структуры и зондирования эластических и пластических свойств волоса, однако в основном на качественном уровне [23–26]. Однако для количественной экстракции механических характеристик материала необходимо провести точную калибровку параметров АСМ-

системы, определить жесткость кантилевера и рационально выбрать и оцифровать форму зонда.

Цель данного исследования — демонстрация возможностей АСМ в исследовании топографии, микроструктуры и измерении количественных локальных упругих свойств (модуля Юнга) человеческого волоса в поперечном и продольном направлениях при точной калибровке АСМ-системы. Многообразие механических воздействий со стороны зонда дает широкий выбор для реализации аппаратных средств.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

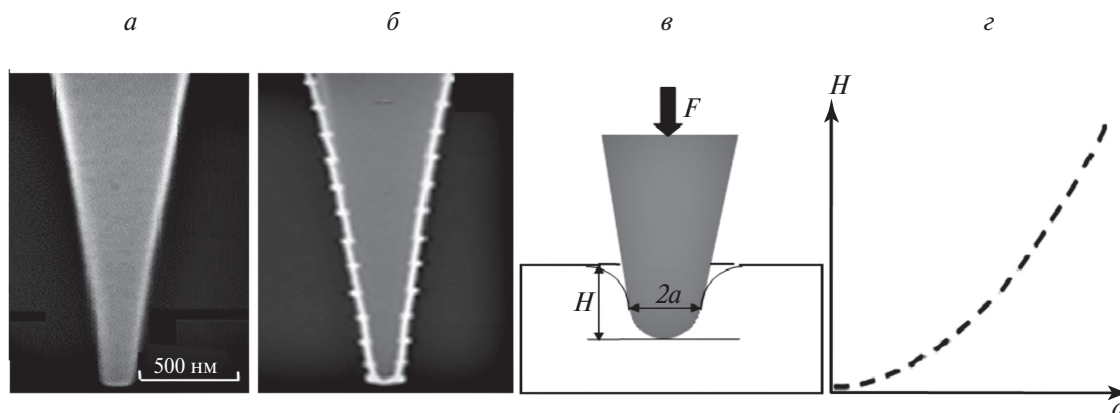
Перед исследованием образец волоса человека европеоидной расы (<https://haircenters.ru>) был тщательно промыт в деионизированной воде и высушен при комнатной температуре. После этого фрагменты волоса были импрегнированы в эпоксидную смолу и после ее застывания препарированы в поперечном и продольном направлениях алмазным ножом при комнатной температуре с помощью микротомы “MicroStar 01” производства компании Microstar Technology (USA).

Исследования методом АСМ проводили при комнатной температуре с помощью атомно-силового микроскопа MultiMode™ и контроллера Nanoscope IIIA™ производства фирмы “Bruker NanoSurface Inc.” (USA). Перед процедурой АСМ-индентирования с целью выбора наиболее морфологически информативного участка были проведены структурные исследования образцов в режиме прерывистого контакта (Tapping Mode™).

Для зондирования локальных упругих свойств материала методом АСМ-индентации генерировали силовые кривые с целью регистрации сил притяжения и отталкивания между индентором и поверхностью исследуемого образца (рис. 3). Модуль упругости (локальный модуль Юнга)  $E_{\text{лок}}$  определяли по тангенсу угла наклона касательной к начальному линейному участку разгрузочной кривой.

Для измерения  $E_{\text{лок}}$  на количественном уровне была проведена полная калибровка системы. Жесткость кантилеверов определяли через процедуру теплового возбуждения свободных колебаний с помощью системы от фирмы “Polytec” (Germany), встроенной в АСМ-контроллер. Полученные величины жесткости находились в интервале от 50–53 Н/м. В работе использовали





**Рис. 4.** Оценка геометрических размеров зонда с помощью метода кусочно-линейной интерполяции: *а* – СЭМ-микрофотография параболического зонда; *б* – профиль зонда, представленный через набор прямолинейных сегментов; *в* – схема вдавливания зонда в поверхность образца; *г* – график функции  $H(a)$ , определяющей радиус контакта зонда с гипотетическим образцом при любой текущей глубине индентирования.

кантилеверы с зондами симметричной параболической формы с радиусом кривизны 30–50 и с износостойким покрытием из карбида кремния производства компании “TeamNanotec GmbH” (Germany). Выбор таких зондов был обусловлен возможностью более точной характеристики геометрических размеров их апекса. Оценку геометрических размеров зондов проводили с помощью микрофотографий, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), с последующей процедурой кусочно-линейной интерполяции (рис. 4).

Значения  $E_{\text{лок}}$  рассчитывали с помощью программы LabVIEW в рамках контактной механической модели Снеддона [22]:

$$H(a) = \int_0^1 \frac{f'(x)dx}{(1-x^2)^{1/2}},$$

$$kD(a, E) = \frac{2Ea}{(1-\nu^2)} \int_0^1 \frac{x^2 f'(x)dx}{(1-x^2)^{1/2}},$$

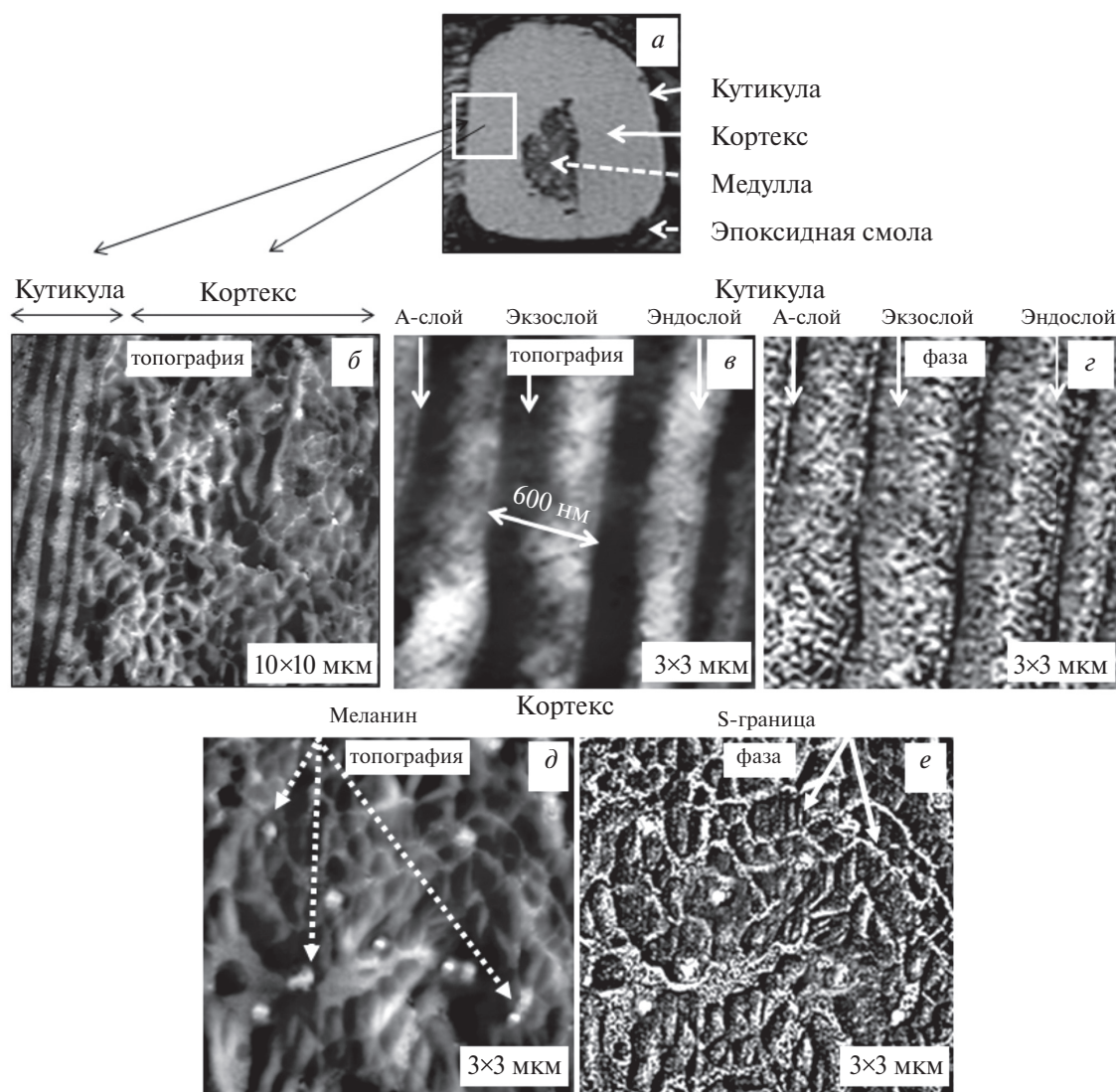
где  $H$  – глубина индентирования,  $a$  – радиус контакта зонда с образцом,  $E$  – модуль упругости образца,  $\nu$  – коэффициент Пуассона образца,  $k$  – жесткость кантилевера,  $D(a, E)$  – изгиб кантилевера при индентировании,  $f'(x) = w(ax)$ ;  $w$  – коэффициент, описывающий геометрию апекса зонда и равный 1.5 для параболоида вращения. Детали оценки геометрических размеров зонда и расчета  $E_{\text{лок}}$  с применением адаптированной модели Снеддона за вычетом вклада гистерезиса представлены в работе [27].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Поперечное сечение

##### 3.1.1. Структура

На рис. 5а представлена оптическая фотография микротомированного в поперечном направлении волоса, импрегнированного в эпоксидную смолу. Топографическое АСМ-изображение поперечного сечения, включающего внешнюю кутикулярную зону и часть прилегающей справа зоны кортекса, показано на рис. 5б. Кутикула представляет собой ансамбль параллельно ориентированных подслоев, детальное изображение которых представлено на рис. 5в, г. Каждый подслоем (шириной 450–600 нм) плотно соединен с соседним, образуя так называемый мембранный комплекс. Как отмечалось выше, основными структурными элементами каждой мембраны являются так называемый А-слой, экзокутикула и эндокутикула. По данным [9] внешний А-слой представляет собой компонент с высоким содержанием цистеина (>30%). Он сильно сшит и плотно связывает соседние протеиновые слои с помощью дисульфидных связей, что обеспечивает значительную механическую прочность, химическую устойчивость и низкое набухание волос в воде. Экзокутикула, непосредственно примыкающая к А-слою, содержит ~15% цистеина, а эндокутикулярный слой только ~3% цистеина [28]. Топографическое изображение на рис. 5в показывает, что экзокутикулярные клетки шириной 150–200 нм углублены, а клетки эндослоя находятся выше на ~13 нм, а их ширина составляет 300–400 нм. В работе [29] установлено, что эндо-



**Рис. 5.** Особенности внутренней структуры волоса в перпендикулярном сечении: *a* — оптическое изображение микромированного волоса, импрегнированного в эпоксидную смолу; *б* — топографическое изображение внешней кутикулярной зоны (слева) и части зоны кортекса (справа); *в* и *г* — детальные топографическое и фазовое изображения кутикулы; *д* и *е* — детальные топографическое и фазовое изображения кортекса.

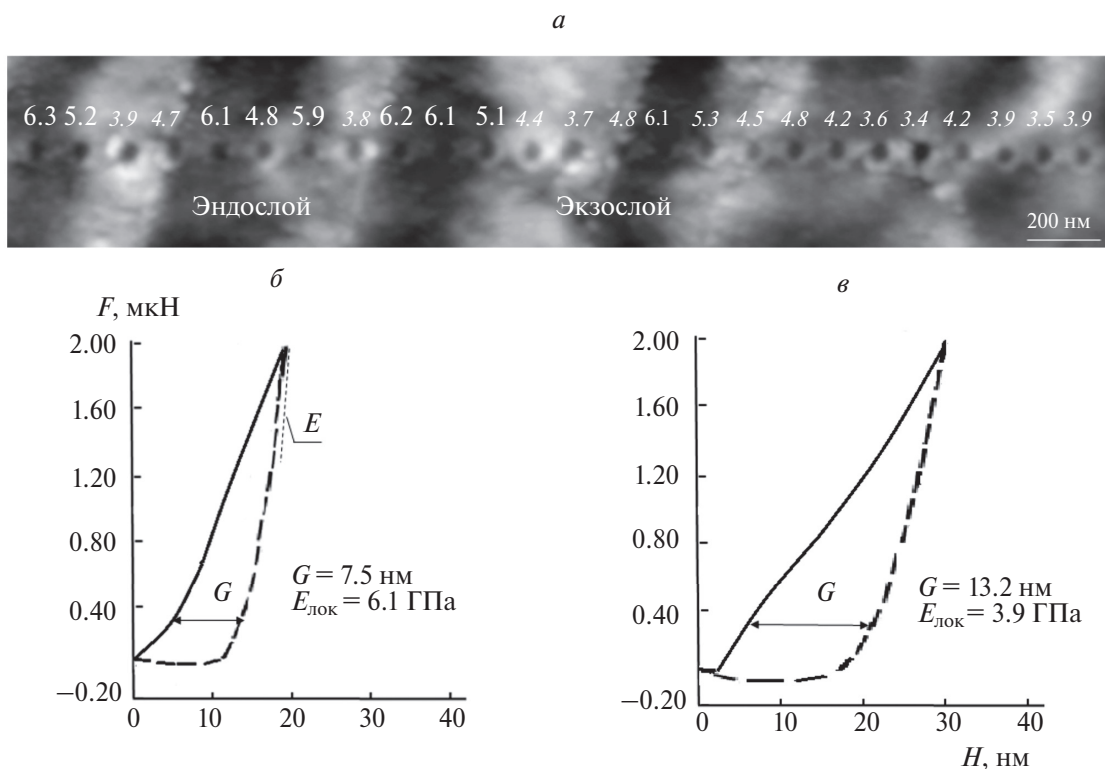
кутикулярные клетки из-за меньшего содержания сшивающей серы являются более рыхлыми. Это заключение подтверждается фазовым изображением на рис. 5г, где визуализируется менее плотная (пористая) упаковка материала.

Самая объемная часть — кортекс структурно представляет собой домены нерегулярной формы с поперечным размером от 0.2 до 2.0 мкм (рис. 5 д, е). Именно в кортексе, в отличие от кутикулы, видны инклюзии округлой формы диаметром ~100 нм, которые, по-видимому, являются частицами меланинового пигмента, определяющего цвет волоса (рис. 5 д, е). Кроме того, на детальном фазовом изображении (рис. 5е) четко видно, что единственный субдомен кортекса окружен светлой по

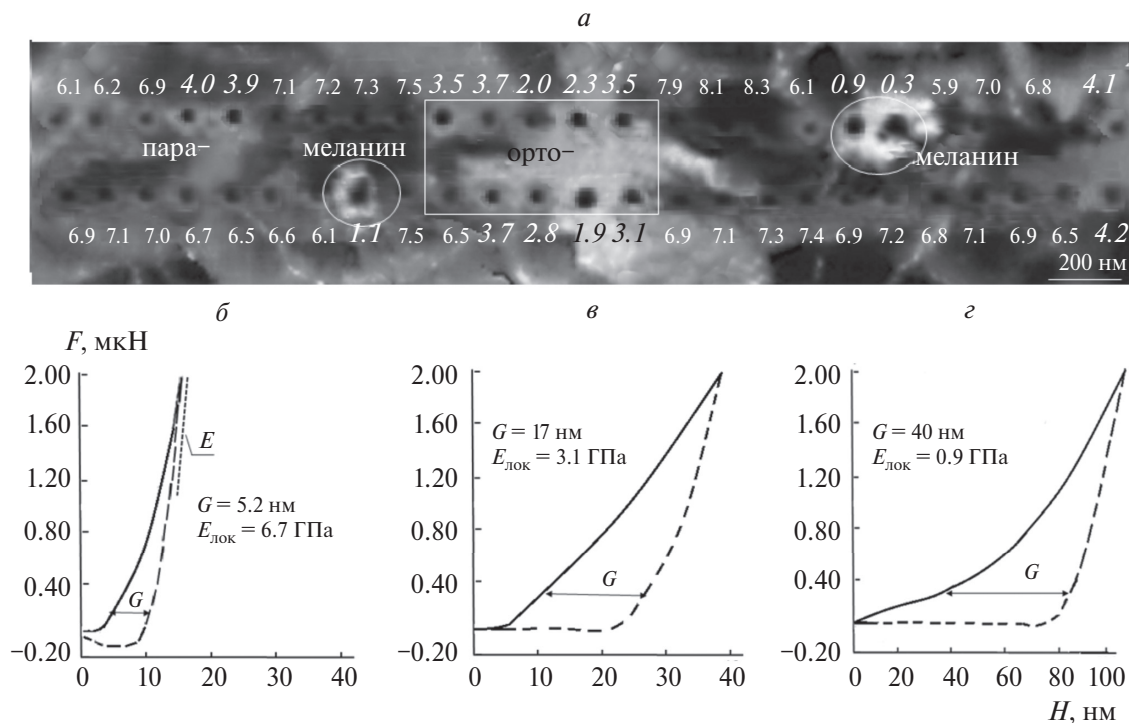
контрасту цепочечной границей. Вероятно, последняя является так называемой S-границей, образованной поперечными дисульфидными сшивками, обеспечивающими высокие показатели механической прочности и эластичности волоса.

### 3.1.2. АСМ-индентация

На рис. 6а представлено топографическое изображение кутикулярной зоны волоса со следами, оставшимися после процедуры АСМ-индентирования. Видно, что инденты в возвышенных экзокутикулярных зонах отчетливо визуализируются и имеют гораздо больший диаметр, чем инденты в эндокутикулярных слоях. Этот факт соотносится с вышесказанным утверждением о более плотной



**Рис. 6.** *a* – Топографическое изображение кутикулы, показывающее следы индентов и показатели значений локального модуля Юнга для эндо- и экзослоя; *б, в* – характерные силовые кривые для эндо- (*б*) и экзослоя (*в*).

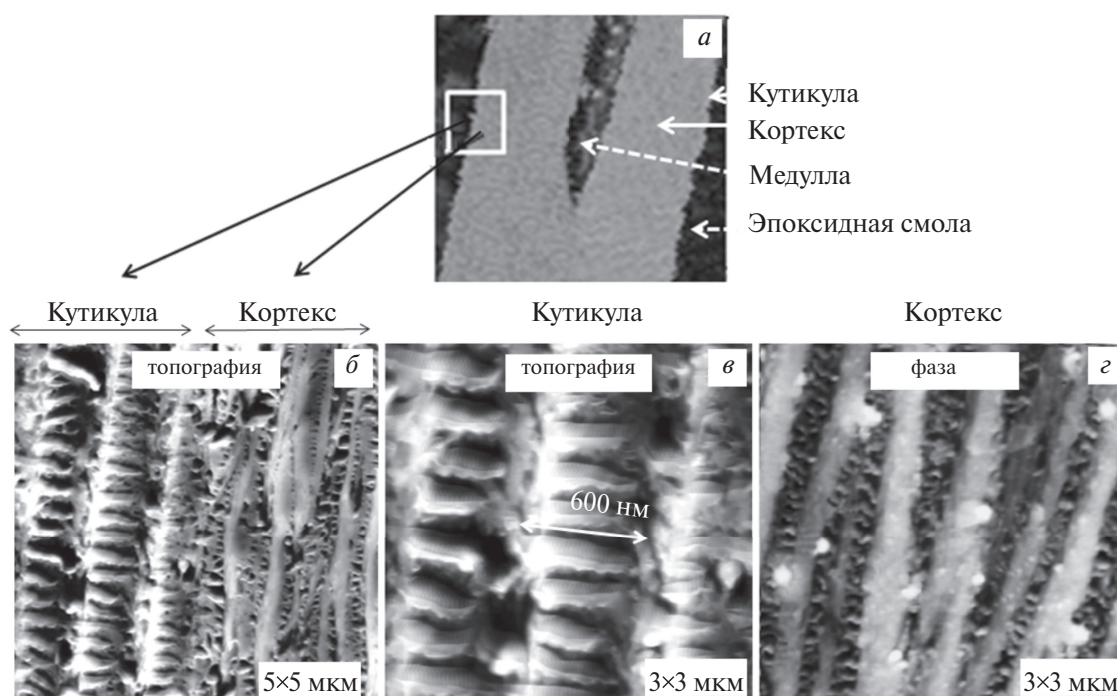


**Рис. 7.** *a* – Топографическое изображение кортекса со следами индентов и показателями значений локального модуля Юнга; *б–г* – характерные силовые кривые в различных зонах кортекса: *б* – паракортикальная область, *в* – ортокортикальная область, *г* – меланин.

степени сшивки последних и соответствует данным работы [28]. Кроме того, вокруг индентов в экзослоях видны светлые по контрасту обрамле-

ния, свидетельствующие о более ярко выраженной необратимой пластической деформации (*G*), развившейся во время АСМ-индентирования. Дан-





**Рис. 8.** Особенности внутренней структуры волоса в продольном сечении: *a* — оптическое изображение микротомированного волоса, импрегнированного в эпоксидную смолу; *б* — топографическое АСМ-изображение подструктур в сопряженных участках кутикулы и кортекса; *в*, *г* — увеличенные топографические изображения областей кутикулы и кортекса соответственно.

ное заключение подтверждают характерные силовые кривые для обеих зон (рис. 6 *б*, *в*). Видно, что пластическая деформация в более жестких зонах почти в 2 раза меньше, чем в более податливых. Усредненные значения  $E_{\text{лок}}$ , определенные по тангенсу угла наклона разгрузочной кривой в ее начальной зоне с использованием модифицированного уравнения Снеддона, равняются:  $(6.1 \pm 0.6)$  ГПа для более жесткого эндослоя и  $(3.9 \pm 0.7)$  ГПа для экзослоя.

Рисунок 7 иллюстрирует топографическое изображение зоны кортекса в поперечном направлении со следами индентов и СК полученное в характерных структурных областях. Можно выделить три области где диаметр и глубина индентов, а также локальный модуль эластичности заметно различаются (рис. 7 *б–г*). Разброс показателя эластичности в матрице кортекса, вероятно, связан с наличием функционально различных кортикальных клеток (пара- и орто-), различающихся степенью сшивки цистеина и плотностью скрутки фибрилл. Прямой волос содержит в основном паракортикальные клетки, а выющийся обогащен ортокортикальными клетками. Проведенный нами эксперимент (рис. 7) показал, что паракортикальные области кортекса в 2,5 раза жестче, чем

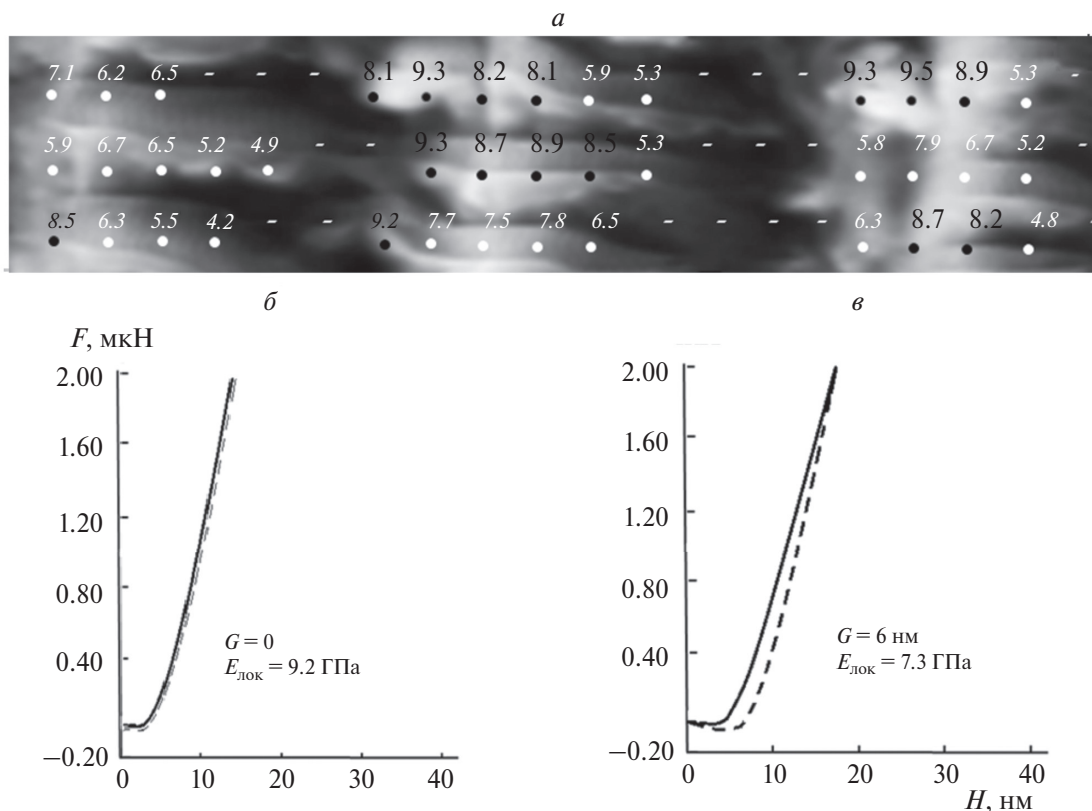
ортокортикальные (выделены прямоугольником):  $E_{\text{лок, пара}} = (7.8 \pm 0.5)$  ГПа (рис. 7*б*) против  $E_{\text{лок, орто}} = (2.8 \pm 0.6)$  ГПа (рис. 7*в*). В местах локализации пигмента меланина (выделены окружностями на рис. 7 *г*)  $E_{\text{лок, мел}} = (0.9 \pm 0.4)$  ГПа.

### 3.2. Продольное сечение

#### 3.2.1. Структура

На рис. 8*а* представлена оптическая фотография микротомированного в продольном направлении волоса, импрегнированного в эпоксидную смолу. Топографическое изображение сопряженных зон кутикулы и кортекса в продольном направлении показано на рис. 8*б*, *в*. При сравнении особенностей структуры в поперечном и продольном направлениях (рис. 5*а* против рис. 8*а*) наблюдается проявление морфологической анизотропии как в кутикуле, так и в кортикальной области. Следует также отметить, что спиралевидное строение кутикулы волоса, полученное с помощью АСМ, визуально совпадает с изображением  $\alpha$ -кератина, предсказанным Полингом и Кори с использованием рентгеновского метода (рис. 2) [5]. Из рис. 8*в* следует, что ширина одиночной закрученной клетки кутикулы составляет около 600 нм.





**Рис. 9.** *a* — Топографическое изображение внутренней структуры кутикулы в продольном направлении с указанием местоположения индентов и показателями значений локального модуля Юнга; *б* и *в* — характерные силовые кривые в различных зонах кутикулы.

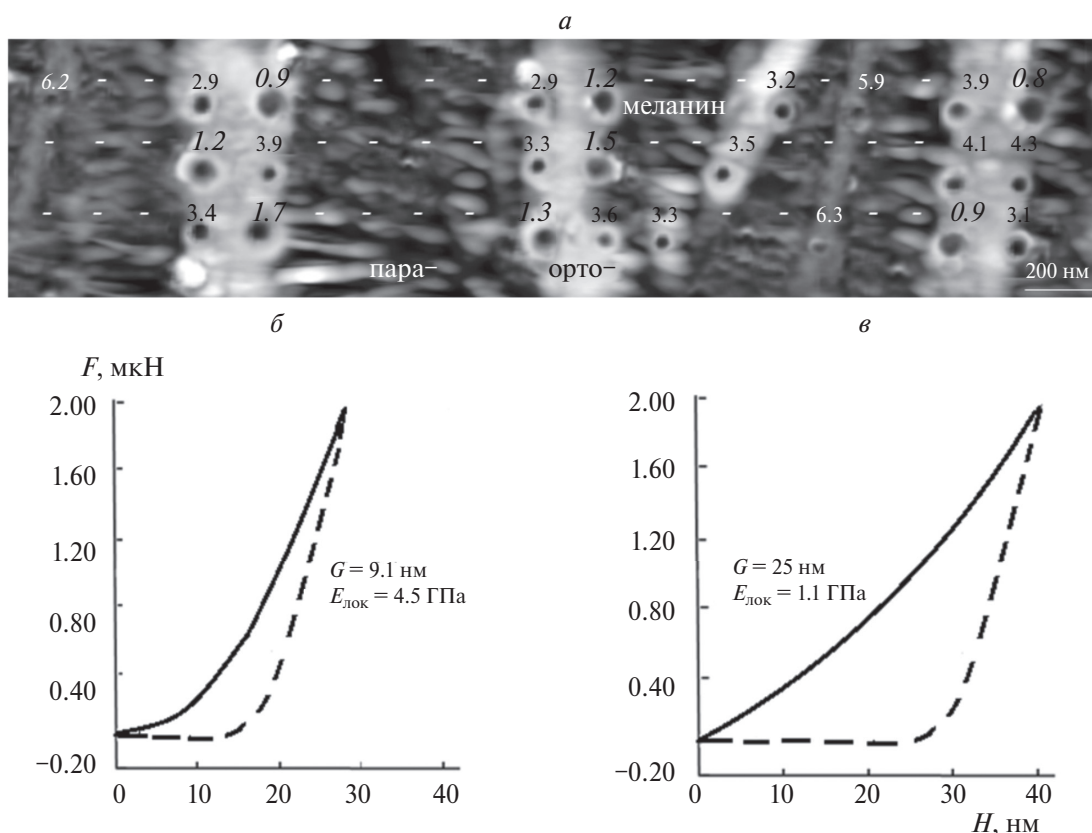
Рисунок 8г иллюстрирует топографию кортекса, на которой видны удлиненные волокна (филаменты) различной ширины — от 70 до 180 нм, расположенные вдоль волоса. Из данных, полученных в работе [30], следует, что организация этих филаментов представляет собой ансамбль иерархически организованных  $\alpha$ -спиралей. Небольшие скопления свитых вместе трех протофибрилл затем скручиваются в девять, образуя своеобразный “кабель”, известный как микрофибрилла, который встраивается в аморфный матрикс с высоким содержанием протеина. Затем сотни микрофибрилл организуются в волокнистый пучок, называемый полипептидными макрофибриллами.

На топографическом изображении (рис. 8г) также видно, что полипептидные макрофибриллы в перпендикулярном направлении связаны тяжами шириной  $\sim 15$  нм. Вероятно, эти тяжи являются цистеиновыми мостиками с дисульфидными связями, вовлеченными в механизм эластичного растяжения волоса. Кроме того на рис. 8г визуализируются светлые включения округлой формы с поперечным размером 80–100 нм, которые, вероятно, являются включениями меланинового пигмента.

### 3.2.2. АСМ-индентация

Структурная анизотропия проявляется и в различии упругого отклика во взаимно перпендикулярных сечениях волоса. На рис. 9а представлена топографическая карта кутикулярной зоны в продольном направлении с локализацией мест, где осуществлялось АСМ-индентирование.

Видно, что в отличие от предыдущих случаев следов от индентов не наблюдается. Это объясняется тем, что кутикулярная клетка в направлении, перпендикулярном витку спирали, при индентации ведет себя упруго, демонстрируя эффект быстрого восстановления первоначальной формы материала после приложенного нагружения без развития или с малым проявлением гистерезиса (рис. 9б, в). Усредненный локальный модуль Юнга в этих зонах составляет  $E_{\text{лок}} = (9.2 \pm 0.7)$  ГПа. Белые точки ( $E_{\text{лок}} = (7.3 \pm 0.4)$  ГПа) соответствуют местоположению индентов, попавших не в основную плоскость спирального звена. В темных по контрасту зонах, находящихся между соседними витками спирали, СК не воспроизводились из-за большого перепада высот ( $\sim 100$  нм).



**Рис. 10.** *a* – Топографическое изображение кортекса в продольном направлении с указанием местоположения индентов и показателями значений локального модуля Юнга; *б* и *в* – характерные силовые кривые в различных зонах кутикулы: *б* – ортокортикальная область, *в* – меланин.

Рисунок 10*a* иллюстрирует топографию продольного сечения зоны кортекса со следами индентов и значениями локального модуля Юнга. В этой зоне удалось получить силовые кривые лишь в монолитных кератиновых областях, расположенных вдоль основной оси волоса, где средний локальный модуль Юнга оказался равным  $E_{\text{лок}} = (4.2 \pm 0.4)$  ГПа. Однако в темных по контрасту (ниже лежащих) областях СК, которые можно было бы принять к рассмотрению, не воспроизводились. Вероятно, это происходило из-за того, что зонд при извлечении из материала зацеплялся за поперечные дисульфидные связывающие тяжи, и начальный наклон разгрузочной кривой достоверно не воссоздавался. Модуль упругости в местах локализации меланина равнялся  $E_{\text{лок, мел}} = (1.0 \pm 0.3)$  ГПа.

Следует также отметить, что на точность результатов измерения модуля влияют как перепады высот между различными морфологическими элементами на карте топографии, так и соотношение между геометрическими размерами структурных единиц и острия зонда. В случае, когда

линейный размер структурного элемента меньше, чем размер контактирующего зонда, проявляется так называемый эффект конволюции – перекрывания зондом измеряемой структуры. В таких ситуациях измеряемые значения будут отличаться от истинных, что сказывается на величине статистического разброса.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода АСМ подробно охарактеризованы особенности внутреннего строения основных функциональных зон (кутикулы и кортекса) нативного волоса человека, микротомированного в поперечном и продольном направлениях. Именно эти морфологически сложноорганизованные области определяют прочность, эластичность и цвет волос. Продemonстрировано, что микроструктура волоса характеризуется выраженной структурной анизотропией в обеих морфологических зонах.

Кроме того, с помощью АСМ-индентирования количественно измерен локальный модуль Юнга в каждом структурном элементе. Для количествен-

ного измерения локального модуля Юнга была проведена предварительная процедура полной калибровки АСМ-системы. Калибровка включала в себя стадии измерения чувствительности системы, определения жесткости кантилевера и оценки геометрических размеров апекса зонда с помощью трансмиссионной электронной микроскопии с последующей процедурой кусочно-линейной интерполяции. Для расчета модуля Юнга использовалась адаптированная модель Снеддона с применением статического анализа.

С помощью метода АСМ-индентации проведена количественная оценка локального модуля эластичности во всех структурно различающихся областях образца, что невозможно осуществить при макроскопических исследованиях, когда собирается обобщенная интегральная информация по всему объему исследуемого материала. Эксперимент по АСМ-индентации показал, что именно кутикула с плотно упакованными спиралевидными пучками  $\alpha$ -кератина, несмотря на ее меньшую объемную долю по сравнению с зоной кортекса, определяет упругие свойства волоса.

На следующей стадии исследования с помощью аналогичных приемов предполагается изучить структуру и измерить локальные эластические свойства волоса из той же партии после процедур химической обработки.

Автор выражает благодарность фирме “Bruker NanoSurface Inc.” (USA) за предоставленную возможность работы на АСМ-микроскопе Multi-Mode™.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robbins C.R. Chemical and Physical Behavior of Human Hair. N.Y.: Springer, 1988.
2. Fernandes C., Medronho B., Alves L., Rasteiro M. // Polymers. 2023. V. 15. №3. P. 603. <https://doi.org/10.3390/polym15030608>
3. Chen N., Bhushan B. // J. Microscopy. 2005. V. 220. P. 96. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2005.01517.x>
4. Araujo R., Fernandes M., Cavaco-Paulo A., Gomes A. // Adv. Biochem. Eng./Biotechnol. 2010. V. 125. [https://doi.org/10.1007/10\\_2010\\_88](https://doi.org/10.1007/10_2010_88)
5. Pauling L., Corey R.B., Branson H.R. // Proc. Nat. Acad. Sci. 1951. V. 37. № 4. <https://doi.org/10.1073/pnas.37.4.205>
6. Brill R. // Anal. Chim. 1923. V. 434. P. 204.
7. Feughelman, M. // Text. Res. J. 1959. P. 223.
8. Bendit E. G. // Ibid. 1960. V. 30. P. 547.
9. Mkentane K. PhD Thesis. Department of Medicine (Trichology & Cosmetic Science). University of Cape Town, 2016.
10. Binnig G., Rohrer H., Berber C. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 40. № 2. P. 178.
11. 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>
12. Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Дохликова Н.В., Гришин М.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 10. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21060042>
13. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. Физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060048>
14. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23010053>
15. Binnig G., Quate C.F., Gerber. Ch. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. № 9. P. 930. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
16. Magonov S.N. Atomic Force Microscopy in Analysis of Polymers. In Encyclopedia of Analytical Chemistry / Ed. Meyers R.M.. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2003>
17. Pittenger B., Erina N.A., Su C. Nanomechanical Analysis of High Performance Materials. Dordrecht: Springer, 2014. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-6919-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-007-6919-9_2)
18. Zhong Q., Innis D., Kjoller K., Elings V. // Surf. Sci. Lett. 1993. V. 290. №7. P. 1688.
19. Sahin O., Magonov S., Su C., Quate C.F., Solgard O. // Nature Nanotechnol. 2007. V. 2. № 8. P. 507. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.226>
20. Weisenhorn A.L., Hansma P.K., Albrecht T.R., Quate C.F. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. P. 2651. <https://doi.org/10.1063/1.101024>
21. VanLandingham M.R., McKnight S.H. et al. // J. Adhesion. 1997. V. 64. P. 31.
22. Sneddon I.N. // Int. J. Eng. Sci. 1965. 3. P. 47. [https://doi.org/10.1016/0020-7225\(65\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0020-7225(65)90019-4)
23. Smith J.R. Swift J.A. // Micron. 2005. V. 36. P. 261. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2004.11.004>
24. Smith J. R., Tsibouklis J., Nevel T. G., Breakspear S. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 285. Pt. B. P. 638. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.104>
25. Rogers G. // Cosmet. Sci. 2013. V. 6. № 2. P. 32 <https://doi.org/10.3390/cosmetics6020032>
26. McMullen R. L., Zhang G. // J. Cosmet. Sci. 2020. V. 71. P. 117.
27. Belikov S., Erina N., Huang L. et al. // J. Vac. Sci. Tech. B. 2009. V. 27. P. 984. <https://doi.org/10.1017/S1431927616002622>
28. Parbhu A., Bryson W., Lal R. // Biochemistry. 1999. V. 38. P. 11755. <https://doi.org/10.1021/bi990746d>
29. Aebi U., Fowler W.E., Rew P., Sun T-T. // J. Cell Biology. 1983. V. 97. P. 1131. <https://doi.org/10.1083/JCB.97.4.1131>
30. Ezawa Y., Nagase S., Mamada A. et al. // Cosmetics. 2019. V.6. P. 24. <https://doi.org/10.3390/cosmetics6020024>

# INVESTIGATION OF INTERNAL STRUCTURE AND LOCAL ELASTIC PROPERTIES OF HUMAN HAIR WITH ATOMIC FORCE MICROSCOPY

N. A. Erina\*

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

*\*E-mail: natalia.erina@mail.ru*

The detailed microstructure of human hair in the transverse and longitudinal directions was studied using of scanning force microscopy (SPM) in the mode of intermittent probe oscillation (known as TappingMode™). In addition, operating in SPM-based nanoindentation local elastic properties (Young modulus,  $E_{loc}$ ) were determined in various zones of the hair. For quantitative analysis of  $E_{loc}$  precise calibration of the SPM system and assessment of the tip apex geometry were carried out. To calculate the numbers of  $E_{loc}$  the adapted Sneddon contact mechanical model was used.

**Keywords:** human hair, atomic force microscopy, nanoindentation, keratin, internal structure of hair in longitudinal and transversal sections, local Young modulus in longitudinal and transversal sections.

## REFERENCES

- Robbins C.R. Chemical and Physical Behavior of Human Hair. Springer. N.Y.: Springer, 1988.
- Fernandes C., Medronho B., Alves L., Rasteiro M. Polymers. **15**(3), 603 (2023).  
<https://doi.org/10.3390/polym15030608>
- Chen N., Bhushan B.J. Microscopy. **220**, 96 (2005).  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2005.01517.x>
- Araujo R., Fernandes M., Cavaco-Paulo A., Gomes A. Adv. Biochem. Eng./Biotechnol. **125** (2010).  
[https://doi.org/10.1007/10\\_2010\\_88](https://doi.org/10.1007/10_2010_88)
- Pauling L., Corey R.B., Branson H.R. Proc. Nat. Acad. Sci. **37**(4). (1951).  
<https://doi.org/10.1073/pnas.37.4.205>
- Brill R. Anal. Chim. **434**, 204 (1923).
- Feughelman M. Text. Res. J. **223** (1959).
- Bendit E. G. Ibid. **30**. 547 (1960).
- Mkentane K. PhD Thesis. Department of Medicine (Trichology & Cosmetic Science). University of Cape Town, 2016.
- Binnig G., Rohrer H., Berber C. Appl. Phys. Lett. **40**(2), 178 (1981).
- Grishin M.V., Gatin A.K., Sarvadii S.Yu. et al. Russ. J. Phys. Chem. B. **14**(4), 697 (2020).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793120040065>
- Gatin A.K., Sarvadii S.Yu., Dokhlikova N.V., Grishin M.V. Russ. J. Phys. Chem. B. **15**(3), 367 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121030209>
- Grishin M.V., Gatin A.K., Slutskii V.G. et al. Russ. J. Phys. Chem. B. **16**(3), 211 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030150>
- Grishin M.V., Gatin A.K., Slutskii V.G. et al. Russ. J. Phys. Chem. B. **17**(1), 49 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/s1990793123010050>
- Binnig G., Quate C.F., Gerber. Ch. Phys. Rev. Lett. **56**(9), 930 (1986).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
- Magonov S.N. Atomic Force Microscopy in Analysis of Polymers. In Encyclopedia Of Analytical Chemistry / Ed. Meyers R.M. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000.  
<https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2003>
- Pittenger B., Erina N.A., Su C. Nanomechanical Analysis of High Performance Materials. Dordrecht: Springer, 2014.  
[https://doi.org/10.1007/978-94-007-6919-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-007-6919-9_2)
- Zhong Q., Innis D., Kjoller K. Elings V. Surf. Sci. Lett. **290**(7), 1688 (1993).
- Sahin O., Magonov S., Su C., Quate C.F., Solgard O. Nature Nanotechnol. **2**(8), 507 (2007).  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.226>
- Weisenhorn A.L., Hansma P.K., Albrecht T.R., Quate C.F. Appl. Phys. Lett. **54**, 2651 (1989).  
<https://doi.org/10.1063/1.101024>
- VanLandingham M.R, McKnight S.H, Palmese G.R., Elings J.R., Huang X., Bogetti T.A., Eduljee R., Gillespie J.W. J. Adhesion. **64**, 31 (1997).
- Sneddon I.N. Int. J. Eng. Sci. **3**, 47 (1965).  
[https://doi.org/10.1016/0020-7225\(65\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0020-7225(65)90019-4)
- Smith J.R, Swift J.A. Micron. **36**, 261 (2005).  
<https://doi.org/10.1016/j.micron.2004.11.004>
- Smith J. R., Tsibouklis J., Nevel T. G., Breakspear S. Appl. Surf. Sci. Pt. B. **285**, 638 (2013).  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.104>
- Rogers G. Cosmet. Sci. **6**(2), 32 (2013).  
<https://doi.org/10.3390/cosmetics6020032>
- Mcmullen R.L., Zhang G.J. Cosmet. Sci. **71**, 117 (2020).
- Belikov S., Erina N., Huang L., Su C., et al. Vac. Sci. Tech. B. **27**, 984 (2009).  
<https://doi.org/10.1017/S1431927616002622>



28. Parbhu A., Bryson W., Lal R. *Biochemistry*. 38, 11755 (1999). <https://doi.org/10.1021/bi990746d>
29. Aebi U., Fowler W.E., Rew P., Sun T. J. *of Cell Biology*. **97**, 1131 (1983). <https://doi.org/10.1083/JCB.97.4.1131>
30. Ezawa Y., Nagase S., Mamada A., Inoue S., Koike K., Itou T. *Cosmetics*. **6**, 24 (2019). <https://doi.org/10.3390/cosmetics6020024>