

2. Khnayzer R. S., Thompson L. B., Zamkov M., Ardo S., Meyer G. J., Murphy C. J., Castellano F. N. J. *Phys. Chem. C*. 2012, vol. 116, p. 1429–1438.
 3. Nelson D. L. Cox. M. M. *Lehninger principles of biochemistry*. New York. W. H. Freeman, 2008, 1294 p.
 4. Brentner L. B., Peccia J., Zimmerman J. B. *Environ. Sci. Technol.* 2010, vol. 44, № 7, p. 2243–2254.
 5. Fritsch J., Scheerer P., Frielingsdorf S., Kroschinsky S., Friedrich B., Lenz O., Spahn C.M.T. *Nature*. 2011, vol. 479, p. 249–252.
 6. Lubitz W., Reijerse E., van Gestel M. *Chemical Reviews*. 2007, vol. 107, p. 4331–4365.
 7. Volbeda A. Charon M. H., Piras C., Hatchikian E. C., Frey M., Fontecilla-Camps J. C. *Nature*. 1995, vol. 373, p. 580–587.
 8. Tard C. et. all. *Nature*. 2005, vol. 433, p. 610–613.
 9. Andreiadis E. S., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V. *Photochem. & Photobiol.* 2011, 87, p. 946–964.
 10. Ohki Y., Tatsumi K. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2011, vol. 2011, p. 973–985.
 11. Barton B. E., Olsen M. T., Rauchfuss T. B. *Current Opinion in Biotechnology*. 2010, vol. 21, p. 292–297.
 12. Heinekey D. M. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2009, vol. 694, p. 2671–2680.
 13. Perdew J. P., Burke J., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.* 1996, vol. 77, p. 3865–3868.
 14. Gordon M. S., Schmidt M. W. *Theory and applications of computational chemistry: the first forty years*. Elsevier. Amsterdam. 2005, p. 1167–1189.
 15. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S. *Journal of Computational Chemistry*. 1993, vol. 14, p. 1347–1363.
 16. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. *J. Chem. Phys.* 2010, vol. 132, 77, p. 1–19.
 17. Piecuch P., Kucharski S.A., Kowalski K., Musial M. *Computer Physics Communications*. 2002, vol. 149, p. 71–96.
- © Еремина А. Д., Кузубов А. А., Варганов С. А., Лыхин А. О., Сержантова М. В., 2013

УДК 621.454.2

НАНОМЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО ДЛЯ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Г. Г. Крушенко

Институт вычислительного моделирования СО РАН
Российская Федерация, 660036, Академгородок, 50/44
Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660014, Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31
E-mail: genry@icm.krasn.ru

Значительную долю массы ракеты занимает топливо, поэтому постоянно проводятся исследования по изысканию возможности уменьшения его объема. В этом плане одним из возможных направлений является применение металлов, среди которых высокой энергетической эффективностью обладает алюминий. При этом установлено, что более высокими «топливными» характеристиками обладают порошки алюминия с размерами частиц нанометрового диапазона по сравнению с крупнокристаллическим алюминием. Описана технология получения нанопорошкового алюминия методом электрического взрыва проводников. Высокая энергетическая эффективность нанопорошкового алюминия связана с возникновением в его частицах запасенной энергии. Применение нанопорошкового алюминия позволяет уменьшить массу топлива.

Ключевые слова: ракетное топливо, электрический взрыв проводников, нанопорошки алюминия.

NANOMETALLIC FUEL FOR THE ROCKET ENGINES

G. G. Krushenko

Institute of computational modelling SB RAS
50/44, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation
Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev
31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660014, Russian Federation
E-mail: genry@icm.krasn.ru

The fuel occupies a considerable part of the rocket mass, so researches for the possibility of its volume decrease are carrying out constantly. Therefore one of the possible ways is to use the metals among which aluminum is high energy effective. At the same time it is determined that aluminum powders with nanometer diapason particles possess higher fuel characteristics in comparison with macrocrystalline aluminum. The technology of obtaining the nanopowder aluminum by the method of electric explosion of the conductor is described. High energy effectiveness of nanopowder

aluminum connects with a rise of the accumulated energy in its particles. The use of nanopowder aluminum allows to decrease the fuel mass.

Keywords: rocket fuel, electricity explosion conductor, nanopowders aluminium.

В последнее время усилилось внимание к вопросу горения металлов в виде частиц наноразмерного диапазона, размеры которых не превышают 100 нм ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$), в связи с возможностью их использования в качестве топлива. Так, в работе [1] показана возможность создания новых высокоэффективных технических устройств, использующих горение расплывённых в активном газе порошков металлов, в ракетных двигательных установках. При этом большое количество публикаций посвящено энергетической эффективности порошкообразного алюминия в связи с возможностью его использования в виде одного из компонентов топлива двигательных установок. Например, в работе [2] представлен обзор 82 работ по вопросу горения порошкового алюминия, опубликованных в период с 1964 по 2000 гг., отдельный раздел посвящен обзору работ в этой области, выполненных российскими исследователями. Еще более подробный обзор (206 публикаций в период с 1958 по 2008 гг.) по этой проблеме представлен в недавней работе [3]. При этом в большинстве ранних работ описывается применение микронных частиц алюминия, например в [4], тогда как существенно более высокая энергетическая эффективность алюминия в виде частиц нанометрового диапазона была установлена экспериментально еще в 70-е гг. прошлого столетия сотрудниками НИИ высоких напряжений Томского политехнического института [5].

Следует при этом отметить, что на уникальность свойств частиц веществ с малыми размерами еще в 1847 г. обратил внимание Майкл Фарадей при проведении исследований с золями золота (gold sols) [6]: золь представляет собой высокодисперсную систему с жидкой дисперсионной средой, размеры дисперсных частиц которой лежат в пределах от 1 до 100 нм. Кроме того, в его работах описано получение частиц металлов путем пропускания импульсов электрического тока при разрядке конденсаторов, т. е. Фарадей фактически работал с наносистемами, специфическим свойствам которых только в последние годы стали уделять большое внимание [7; 8], включая и интерес к новому классу материалов – ультрадисперсным порошкам (принятое в настоящее время название – нанопорошки – НП) [9–11], которые представляют собой тонкодисперсные сверхмелкозернистые кристаллические или аморфные образования с размерами частиц, не превышающими 100 нм [12].

Повышенный интерес к этим материалам нанометрового диапазона объясняется тем, что они обладают уникальными физико-химическими свойствами, существенно отличающимися от свойств материалов того же химического состава в массивном состоянии. Например, наночастицы такого инертного материала, как золото, в виде частиц размером 1–5 нм становятся превосходным катализатором [13].

Причина уникальности свойств НП заключается в том, что количество атомов в их поверхностном слое и объеме оказывается соизмеримым [12]. Ввиду того, что атомы на поверхности наночастиц имеют соседей только с одной стороны, их равновесие нарушается и происходит структурная релаксация, которая приводит к смещению межатомного расстояния в слое толщиной в 2–3 нм. Поэтому ультрадисперсные частицы имеют существенно искаженную кристаллическую решетку, что влияет на энергию активации большинства процессов, в которых они участвуют, меняя их привычный ход и последовательность [14].

Наиболее характерной особенностью НП металлов являются большая площадь поверхности их частиц и запасенная в них энергия, с чем связана их более низкая температура плавления и высокая каталитическая активность, обеспечивающие более низкую температуру воспламенения по сравнению с крупными частицами металлов [3].

Исследование, проведенное с применением метода молекулярно-динамического моделирования [15], показало, что температура плавления наночастиц алюминия с размером 1 нм может быть на 400 К ниже температуры плавления массивного образца (933 К).

Нанотехнология коснулась и ракетно-космической техники, одним из важнейших составляющих которой является такой компонент, как топливо. Идея использования в качестве горючего для двигателя космической ракеты металлов – веществ, обладающих высокой теплотворной способностью, была впервые высказана еще в 40-х гг. XX в. Ф. А. Цандером – крупнейшим теоретиком в области ракетостроения [16]. Однако известно, что продукты сгорания металлов – частицы окислов – не являются молекулами и потому не могут обладать такими высокими молекулярными скоростями, как частицы газов. Поэтому они не могут служить источником реактивной силы, т. е. в чистом виде металлы не годятся в качестве топлива для ракеты. Но если сжигать в двигателе ракеты обычное жидкое топливо, к которому примешаны частицы металла (суспензии), то теплота, развитая твердыми частицами, перейдет к газообразным продуктам горения и температура газа вследствие этого существенно увеличится; возрастут и скорости истечения продуктов сгорания, а следовательно, удельная тяга двигателя станет больше.

В работе [17] констатируется, что наноразмерный алюминий применяется в качестве ракетного топлива в связи с его высокими энергетическими характеристиками, причем наиболее высокими показателями обладают наночастицы размером 80 нм. Однако при этом отмечается, что при контакте с воздушной средой по причине высокой электроположительности на поверхности частиц алюминия образуется прочный тугоплавкий слой оксида алюминия Al_2O_3 , снижаю-

щий его реакционную способность. В работе описан метод химического модифицирования окисленных наночастиц алюминия с применением оксидов висмута Bi_2O_3 и меди Cu_2O , что повышает их эффективность.

Целесообразность применения металлического топлива, по идее Ф. А. Цандера, обоснованная расчетами, заключается, во-первых, в том, что оно может быть использовано для увеличения скорости истечения продуктов сгорания жидкого топлива в результате его совместного сжигания с металлами, обладающими высокой теплотворной способностью, такими, например, как Al, Mg, Li, Be (см. таблицу) и др., в виде коллоидного раствора металла (или в виде пыли) в жидком топливе. Распыливание жидкого металла может быть произведено при помощи газа-распылителя, в качестве которого могут служить воздух или кислород. Во-вторых, с целью увеличения весового содержания горючего в ракете Ф. А. Цандер считал возможным использовать в качестве топлива металлические компоненты ее конструкции после их отработки, в результате чего суммарное количество горючего в ракете может составлять до 90 % от ее начальной массы, что позволило бы осуществлять полеты на значительную высоту. Кроме того, в работе [18] предлагается 14 различных металлических топливных смесей, в состав девяти из которых входит Al, в 10 – Mg; в шести составах присутствуют оба компонента. Среди других металлов теплотворная способность и скорость истечения из сопла продуктов сгорания алюминия, хотя и уступают таковым для лития и бериллия (см. таблицу), но его содержание в земной коре и ежегодное производство несоизмеримо их превосходят, что и определяет перспективность применения алюминия. Кроме того, постоянно ведутся исследования по разработке оптимальных сочетаний компонентов топлив и дисперсности алюминия, в результате которых можно ожидать повышения этих показателей.

Но осуществление идеи Ф. А. Цандера при существующем в то время состоянии производства не представлялось возможным.

Не ставя перед собой задачу развития этого направления, в 70-х гг. XX в. сотрудник НИИ высоких напряжений Томского политехнического института Н. А. Яворовский с коллегами начал заниматься электрическим взрывом проводников (ЭВП) [5] при исследовании работы так называемых взрывных прерывателей. Во время проведения экспериментов с прерывателями (в изолированной камере, наполненной аргоном, электрическим импульсом взрывали алюминиевый провод) в продуктах взрыва были обнаружены идеально шарообразные частицы алюминия величиной примерно 20 нм. В то время за ними закрепилось название «ультрадисперсные порошки». Последующие исследования показали их исключительно высокую химическую активность.

Результаты сравнительных испытаний НП алюминия и промышленного микропорошка алюминия с размером частиц около 20 мкм, который широко используется для улучшения энергомассовых и баллистических характеристик высокоэнергетических кон-

денсированных систем, в том числе ракетных топлив, показали [5], что для НП алюминия экзотермический процесс начинается ниже его температуры плавления. Кроме того, при сгорании в воздушной ударной трубе НП алюминия имел задержку возгорания только 3 м/с по сравнению с задержкой в 600 м/с для алюминиевого порошка со средним диаметром частиц 3 мкм. В смесях с окислителями НП алюминия показал увеличение скорости детонации от 4 380 до 5 070 м/с, тогда как добавка крупнодисперсного порошка не оказала заметного влияния на эту характеристику. При замене микропорошка алюминия нанопорошком для ряда составов рост скорости детонации составил 200–300 м/с, а также в ряде зарядов было отмечено возрастание бризантности до 27 %.

Авторы работ по получению НП алюминия методом ЭВП объясняют эти эффекты тем, что такие порошки обладают так называемой запасенной энергией, накапливающейся в двойном электрическом слое, сформировавшемся в процессе образования наночастиц и последующем их окислении. Для частиц нанопорошков, размер которых приблизительно 50 нм, вклад энергии поверхности в суммарную запасенную энергию составляет 2–4 кДж/моль. Эффект запасенной энергии известный специалист в области технологии ЭВП А. П. Ильин объясняет тем, что на стадии охлаждения порошков с высокой скоростью (10^{10} К/с) не происходит их полная релаксация, и часть введенной энергии «затормаживается» в виде запасенной избыточной энергии поверхности, внутренних дефектов и зарядовых состояний [19]. С помощью дифференциального термического анализа и метода разворной калориметрии было установлено, что величина запасенной энергии в несколько раз превышает теплоту плавления того же вещества в массивном состоянии.

Эффект запасенной энергии можно хорошо проиллюстрировать результатами нашего исследования при применении порошка двуокиси титана TiO_2 в качестве зародышеобразующего агента (модификатора), вводимого в алюминиевые сплавы с целью измельчения структуры литых изделий. Так, для получения практически одинакового эффекта измельчения структуры металла требуется до 0,5 % технической двуокиси титана (размеры частиц – микрометры), тогда как нанопорошка двуокиси – не более 0,005 % (в 100 раз меньше), что установлено с применением метода планирования эксперимента. Этот эффект можно объяснить ссылкой на работу [20], в которой установлено, что площадь поверхности нанокристаллической двуокиси титана значительно превышает такую для крупнокристаллической двуокиси, а следовательно, нанокристаллическая модификация обладает значительно большей запасенной энергией, чем крупнокристаллическая.

Следует отметить, что эффект получения металлических частиц в результате электрического взрыва проводников (в виде бронзовых шаров) был обнаружен еще в 80-е годы XVIII столетия английским физиком Э. Наирне (Edward Nairne) [21]. Э. Наирне назвал эти частицы *artificial cloud* – искусственное облако, которое,

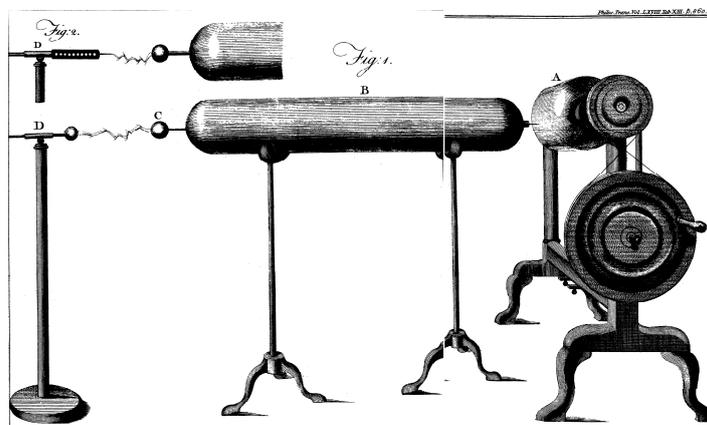
очевидно, состояло из частиц бронзы. На рисунке представлена схема экспериментальной установки.

Таким образом, результаты приведенных исследований показывают более высокую энергетическую эффективность нанопорошкового алюминия, полу-

ченного методом электрического взрыва проводников, по сравнению с крупнокристаллическим порошком, что позволяет его использовать в качестве высокоэнергетического топлива для ракетных двигателей.

Сравнительные данные топливных материалов

Горючее	Теплотворная способность смеси, кал/кг	Теоретическая скорость истечения из сопла, м/с	Содержание в земной коре, масс. %	Мировое производство	Стоимость 1 кг., \$
Водород	3 240	5 170	1,00	2005 г. – 50 млн т.	Среднегодовая – 2-5
Mg	3 600	5 500	2,76	2006 г. – 700 тыс. т	2013 г. – 5,273
Al	3 700	5 560	5,50	2012 г. – 48,8 млн т.	2013 г. – 17,73
Li	4 780	6 330	$1,8 \cdot 10^{-3}$	Среднегодовое 13 000 – 14 000 т.	2013 г. – 45,64
Be	5 430	6 750	$6 \cdot 10^{-4}$	2011 г – 240 т.	2013 г – 800



Экспериментальная установка E. Nairne, предназначенная для электрического взрыва проводников [21]: *A* – стеклянный цилиндр \varnothing 18 дюймов (457,2 мм); *B* – проводник в виде деревянного стержня, плакированного оловянной фольгой, длиной 6 футов (1828,8 мм), \varnothing 1 фут (304,8 мм), к концу которого прикреплен бронзовый шар *C* \varnothing 4,5 дюйма (114,3 мм); *D* – бронзовый пруток, плакированный оловянной фольгой, к концу которого прикреплялись другие прутки, к которым прикреплялись бронзовые шарики. В результате передачи электрического заряда, накопленного на стеклянном цилиндре *A*, проводнику *B*, между шаром *C* и шаром на конце прутка *D* проскакивала «молния» (*lightning*), в результате чего возникало *artificial cloud* (искусственное облако), очевидно, состоящее из частиц бронзы

Библиографические ссылки

1. Малинин В. И., Бульбович Р. В. Перспективы применения металлических грючих в двигательных установках космических летательных аппаратов // XXV Рос. шк. по проблемам науки и технологий : сб. науч. тр. Екатеринбург : УрО РАН, 2005. С. 382–384.
2. Beckstead M. W. A Summary of Aluminum Combustion. Published in The Research and Technology Organisation of NATO-EN-023, Rhode-Saint-Genèse, Belgium 2002. 46 p.
3. Richard A. Yetter, Grant A. Risha, Steven F. Son Metal particle combustion and nanotechnology // Proceedings of the Combustion Institute, 2009. Vol. 32, Issue 2. P. 1819–1838.
4. Brooks K. P., Beckstead M. W. Dynamics of aluminium combustion // Journal of propulsion and power, 1995. Vol. 1, № 4. P. 769–780.
5. Котов Ю. А., Яворовский Н. А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физика и химия обработки материалов. 1978. № 4. С. 24–28.
6. Faraday M. The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light // Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1847. Vol. 147. P. 145–181.
7. Третьяков Ю. Д. Нанонаука, нанотехнология и nanoиндустрия – тенденции развития // Нанотехнологии функциональных материалов : тр. I Междунар. науч.-техн. конф. СПб : СПб ГПУ, 2010. С. 37–40.
8. Горынин И. В. Наноструктурированные материалы – прорывное направление развития металлургии // Нанотехнологии функциональных материалов : I Междунар. науч.-техн. конф. СПб : СПб ГПУ, 2010. С. 41–42.
9. Упрочнение металлических, полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошка-

ми плазмохимического синтеза / М. Ф. Жуков, И. Н. Черский, А. Н. Черепанов, Г. Г. Крушенко и др. Новосибирск : Наука ; Сиб. издат. фирма РАН, 1999. 312 с.

10. Крушенко Г. Г. Нанотехнологии в конструкционных сплавах // V Ставеровские чтения : тр. науч.-техн. конф. «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение». Красноярск : Сиб. федер. ун-т ; КНЦ СО РАН, 2009. С. 268–272.

11. Крушенко Г. Г. «Порошковые технологии» в металлургическом машиностроении // Тяжелое машиностроение. 2010. № 3. С. 27–30.

12. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. М. : Атомиздат, 1977. 264 с.

13. Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions / Schimpf S. et al. // *Catalysis today*, 15 February 2002. Vol. 72, Issues 1–2. P. 63–78.

14. Зубов В. И. Об особенностях термодинамики ультрадисперсных систем // Физикохимия ультрадисперсных систем : материалы IV Всерос. конф. М. : МИФИ, 1998. С. 23–26.

15. Alavi S., Thompson D. L. Molecular dynamics simulations of the melting of aluminum nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2006. Vol. 110, Issue 4. P. 1518–1523.

16. Цандер Ф. А. Применение металлического топлива в ракетных двигателях // *Ракетная техника*, 1936. № 1. С. 174–194.

17. A12-012 TITLE Energetic Modification of Aluminum Nanoparticles // ARMY. 12.1 Small Business Innovation Research (SBIR). P. 26–27.

18. Цандер Ф. А. Вопросы конструирования ракеты, использующей металлическое топливо. М. : ОНТИ НКТП СССР, 1936. С. 91–115.

19. Ильин А. П. Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом электрического взрыва проволок // *Физика и химия обработки материалов*, 1994. № 3. С. 94–97.

20. X-ray absorption reveals surface structure of titanium dioxide nanoparticles / L. X. Chen, T. Rajh, W. Jager et al. // *Journal of synchrotron radiation*, 1999. Vol. 6. Issue 3. P. 445–447.

21. By Mr. Edward Nairne, F. R. S. Experiments on electricity, being an attempt to shew the advantage of elevated pointed conductors // *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, 1778. Vol. 68, no. 0. P. 823–860.

References

1. Malinin V. I., Bulbovich R. V. [Prospects for the use of metal in gryuchih propulsion spacecraft] *XXV Rossiiskaya shkola po problemam nauki i tehnologii* [XXV Ros. wk. on Science and Technology]. Ekaterinburg, 2005, p. 382–384. (In Russian)

2. Beckstead M. W. A Summary of Aluminum Combustion.- published in *The Research and Technology*

Organisation of NATO-EN-023, Rhode-Saint-Genèse, Belgium 2002, 46 p.

3. Richard A. Yetter, Grant A. Risha, Steven F. Son Metal particle combustion and nanotechnology. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, vol. 32, Issue 2, p. 1819–1838.

4. Brooks K. P., Beckstead M. W. Dynamics of aluminium combustion. *Journal of propulsion and power*, 1995, vol. 1, № 4, p. 769–780.

5. Kotov Yu. A., Yavorovskii N. A. *Phizika i khimiya obrabotki materialov*, 1978, no. 4, p. 24–28.

6. Faraday M. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1847, vol. 147, p. 145–181.

7. Tretyakov Yu. D. [Nanoscience, nanotechnology and nano-industry – trends]. *Tr. I Mezhdunarodnaya nauchno-technicheskaya konferenciya “Nanotekhnologii funkcionalnih materialov”* [Tr. I Intern. scientific and engineering. Conf “Nano Functional Materials.”]. St. Petersburg, 2010, pp. 37–40. (In Russian)

8. Gorinin I. V. [Nanostructured materials – cutting-edge area of metallurgy]. *Tr. I Mezhdunarodnaya nauchno-technicheskaya konferenciya “Nanotekhnologii funkcionalnih materialov”* [Tr. I Intern. scientific and engineering. Conf “Nano Functional Materials.”]. St. Petersburg, 2010, pp. 41–42.

9. Zhukov M. F., Cherskii I. N., Cherepanof A. N., Krushenko G. G. et al. *Uprochnenie metallicheskih, polimernih i elastomernih materialov ultradispersnimi poroshkami plazmokhimicheskogo sinteza* (Hardening of metal, plastic and elastomeric materials ultrafine powders plasma synthesis). Novosibirsk, Nauka, Sibirskaya izdatelskaya firma RAN, 1999, 312 p.

10. Krushenko G. G. [Nanotechnology in structural alloys]. *V Staverovskie chteniya. Tr. Nauch.-techn. konf. “Ultradispersnii poroshki, nanostrukturi, materialy: poluchenie, svoistva, primeneniye”* [V Staverovskie read: tr. scientific and engineering. Conf. “Ultrafine Powders, Nanostructures, Materials: Preparation, Properties, Applications”]. Krasnoyarsk, SFU, KNC, 2009, pp. 268–272. (In Russian)

11. Krushenko G. G. *Tyazholoe mashinostroenie*. 2010, no. 3, p. 27–30.

12. Morohov I. D., Trusov L. I., Chizhik S. P. *Ultradispersnie metallicheskie sredi* (Ultra-fine metal environment). Moscow, Atomizdat, 1977, 264 p.

13. Schimpf S. et al. Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions. *Catalysis today*, 15 February 2002, vol. 72, Issues 1–2, p. 63–78.

14. Zubov V. I. [About the features of the thermodynamics of systems of ultrafine]. *Materiali IV Vseros. Konf. “Fisiko-khimiya ultradispersnih sistem”* [Proceedings of IV All-Russia. Conf. “Physical chemistry ultrafine Systems”]. Moscow, MIFI, 1998, pp. 23–26. (In Russian)

15. Alavi S., Thompson D. L. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2006, vol. 110, Issue 4, p. 1518–1523.

16. Cander F. A. *Raketnaya tehnika*. 1936, no. 1, p. 174–194.

17. A12-012 TITLE. ARMY. 12.1 Small Business Innovation Research (SBIR). P. 26–27.

18. Cander F. A. *Voprosy konstruirovaniya rakety, ispol'zuyushchey metallicheskiye toplivo* (Constructing a rocket that uses metallic fuel). Moscow, ONTI NKTP SSSR, 1936, p. 91–115.

19. Ilin A. P. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1994, no. 3, p. 94–97.

20. Chen L. X. et al. *Journal of synchrotron radiation*. 1999, vol. 6, Issue 3, p. 445–447.

21. Nairne E. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*. 1778, vol. 68, no. 0, p. 823–860.

© Крушенко Г. Г., 2013

УДК 544.18

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО ПРОСТРАНСТВА МЕТОДА САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ МЕТАЛЛОПРОТЕИНОВ*

А. О. Лыхин^{1,2}, А. А. Кузубов^{1,2}, С. А. Варганов¹, М. В. Сержантова¹, Н. С. Елисеева^{1,2}

¹Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660014, Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

²Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, 660041, Красноярск, просп. Свободный, 79
E-mail: alexandr_lykhin@mail.ru

В рамках метода многоконfigurационного самосогласованного поля с полным и ограниченным активным пространством рассмотрено электронное строение окисленной формы модели активного центра рубредоксина $[Fe(SCH_3)_4]$. Результаты исследования показывают применимость метода RASSCF для описания комплекса. Определено активное пространство, позволяющее наиболее точно описывать статическую корреляцию электронов. Многоконfigurационный характер электронных волновых функций существенно проявляется при использовании двух наборов молекулярных орбиталей – пяти чистых 3d-орбиталей Fe и трех смешанных 3d-орбиталей Fe с p-орбиталями атомов S. Используя данное активное пространство, можно исследовать электронную структуру биядерных комплексов методом RASSCF.

Ключевые слова: рубредоксин, метод многоконfigurационного самосогласованного поля, теория функционала плотности.

THE CHOICE OF THE ACTIVE SPACE FOR MULTICONFIGURATIONAL SELF-CONSISTENT-FIELD IN THE DESCRIPTION OF THE METALLOPROTEINES ACTIVE SITES

A. O. Lykhin^{1,2}, A. A. Kuzubov^{1,2}, S. A. Varganov¹, M. V. Serzhantova¹, N. S. Eliseeva^{1,2}

¹Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev
31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660014, Russian Federation

²Siberian Federal University
79, Svobodny Av., Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation
E-mail: alexandr_lykhin@mail.ru

The article considers the electronic structure of oxidized state of the cluster $[Fe(SCH_3)_4]$ which is an analog of the active site in rubredoxin proteins, in the framework of multiconfigurational self-consistent-field with complete and restriction active space. Our results show the applicability of the restriction active space to metal complex. The active space with the most accurate description of the static electron correlation is defined. The multireference character of the electronic wavefunctions is achieved by using two sets of molecular orbitals. The first set is five pure 3d-orbitals of Fe and the second three mixed molecular orbitals, which are linear combination of iron 3d-orbitals and sulfur p-orbitals. Based on RASSCF wavefunctions and this choice of the active space it is possible to describe binuclear metal complexes.

Keywords: rubredoxin, complete active space self-consistent field (CASSCF), density functional theory (DFT).

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0916.