

MÔ PHỎNG PHÂN HỦY NHIỆT CỦA MỘT SỐ POLYMER PHỔ BIẾN BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỘNG HỌC PHÂN TỬ

Thượng tá, TS PHAN ANH

Phó trưởng Khoa Phòng cháy, Trường Đại học PCCC

Đại úy, TS LÊ ANH TUẤN

Khoa Phòng cháy, Trường Đại học PCCC

Đại úy, ThS NGUYỄN HỮU HIỆU

Khoa Khoa học cơ bản và Ngoại ngữ, Trường Đại học PCCC

*Tác giả liên hệ: Nguyễn Hữu Hiệu (Email: hieunh@daihocpccc.edu.vn)

Tóm tắt: Sự gia tăng tích tụ của các Polymer khó phân hủy cùng với nhu cầu phát triển các phụ gia chống cháy hiệu quả đã thúc đẩy các nghiên cứu về cơ chế phân hủy nhiệt của vật liệu Polymer. Trong nghiên cứu này, mô phỏng động học phân tử (MD) sử dụng trường lực phản ứng ReaxFF được thực hiện để khảo sát quá trình phân hủy nhiệt của HDPE, PS, PP và PI, cũng như ảnh hưởng của độ ẩm lên PA66 trong khoảng nhiệt độ 600–3000 K. Kết quả mô phỏng cho thấy đặc trưng phân hủy riêng biệt của từng loại Polymer và cho phép xác định các thông số động học Arrhenius phục vụ mô hình hóa quá trình phân hủy nhiệt. Những kết quả thu được góp phần làm sáng tỏ cơ chế phân hủy của polymer, hỗ trợ đánh giá nguy cơ cháy và sự phát sinh khí độc, từ đó định hướng thiết kế vật liệu polymer an toàn và có khả năng chống cháy cao hơn.

Từ khóa: động học phân tử, ReaxFF, phân hủy nhiệt, Polyolefin, Polyimide, cơ chế phân rã, năng lượng hoạt hóa.

Abstract: The growing accumulation of non-degradable polymers and the demand for efficient flame-retardant additives have motivated studies on their thermal degradation mechanisms. In this study, molecular dynamics (MD) simulations using the reactive force field (ReaxFF) were conducted to investigate the thermal decomposition of HDPE, PS, PP, and PI, as well as the effect of moisture on PA66, within a temperature range of 600–3000 K. The simulations revealed distinct degradation behaviors for each polymer and enabled the extraction of Arrhenius kinetic parameters for modeling their thermal decomposition. The obtained results enhance the understanding of polymer degradation pathways, providing insights into fire hazard evaluation and toxic gas generation, thereby supporting the design of safer and enhanced flame-resistant polymer materials.

Keywords: molecular dynamics, ReaxFF, thermal decomposition, Polyolefin, Polyimide, decomposition mechanism, activation energy.

1. Đặt vấn đề

Sự bùng nổ trong sản xuất nhựa toàn cầu, hiện đã vượt mức 400Mt/năm, đã làm gia tăng đáng kể lượng rác thải Polymer, trong đó Polyethylene tỉ trọng cao (HDPE), Polypropylene (PP), Polystyrene

(PS), Polyimide (PI) và Nylon 66 (PA66) chiếm hơn 70% tổng sản lượng. Phần lớn lượng rác thải này vẫn được xử lý bằng chôn lấp hoặc đốt lộ thiên, tạo ra nhiều sản phẩm phân hủy không kiểm soát như khí độc, hợp chất bán bay hơi và vi nhựa, gây ra những

thách thức nghiêm trọng đối với môi trường và sức khỏe con người. Trong bối cảnh đó, việc hiểu rõ cơ chế và động học phân hủy nhiệt của Polymer trở thành nền tảng cho các hướng nghiên cứu hiện đại như tái chế nhiệt hóa (Pyro-Gasification), thiết kế vật liệu bền nhiệt, và phát triển phụ gia chống cháy hiệu quả.

Các phương pháp thực nghiệm truyền thống như phân tích nhiệt trọng trường (TG), phân tích khí phát thải (TG-FTIR, TG-MS) và phép đo cơ học nhiệt động (DMA) đã cung cấp những hiểu biết quan trọng về cơ chế đa bậc và phụ thuộc pha, phụ gia của polymer. Tuy nhiên, các kỹ thuật này bị giới hạn trong khả năng quan sát bản chất liên kết hóa học và quá trình đứt gãy xảy ra ở thang thời gian cực nhỏ (Femtô-giây), khiến việc mô tả động học vi mô của phân hủy trở nên khó khăn.

Sự phát triển của mô phỏng động học phân tử (Molecular Dynamics – MD) với trường lực phản ứng ReaxFF đã mở ra khả năng vượt qua rào cản này. ReaxFF cho phép mô phỏng sự hình thành và phá vỡ liên kết một cách tự nhiên trong quá trình tính toán, dựa trên khái niệm bậc liên kết phụ thuộc khoảng cách [1]. Với năng lực mô tả hệ thống chứa đến hàng trăm nghìn nguyên tử, đặc biệt khi được song song hóa theo thuật toán miền không gian của Plimpton [2], phương pháp này đã trở thành công cụ mạnh để nghiên cứu cơ chế phân hủy nhiệt ở cấp độ nguyên tử. Các công cụ hỗ trợ như Packmol giúp thiết lập mô hình cấu trúc Polymer ở mật độ mong muốn và giảm xung lực va chạm sau khi đóng gói [3], góp phần tăng độ chính xác của mô phỏng.

Trong thập niên qua, nhiều công trình đã áp dụng ReaxFF-MD để mô phỏng quá trình phân hủy riêng lẻ của từng vật liệu: HDPE [4], PP [5], PS [6], PI [7], và PA66 trong trạng thái ẩm [8]. Tuy nhiên, các nghiên cứu này thiếu một so sánh toàn diện giữa các polymer về ngưỡng ổn định nhiệt, sản phẩm trung gian và thông số động học, dẫn đến khoảng trống khoa học trong việc đánh giá một cách hệ thống khả năng phân hủy nhiệt tương đối giữa các loại Polymer thông dụng.

Nghiên cứu này nhằm khắc phục khoảng trống đó bằng cách áp dụng cùng một bộ tham số ReaxFF và quy trình tích hợp bước thời gian 0,1fs cho năm hệ

Polymer tiêu biểu gồm HDPE, PP, PS, PI và PA66. Phương pháp được kiểm chứng thông qua so sánh với dữ liệu thực nghiệm nhiệt phân tương ứng. Kết quả giúp làm sáng tỏ cơ chế phân hủy nhiệt đặc trưng của từng Polymer, từ đó hỗ trợ đánh giá nguy cơ cháy và phát sinh khí độc, cũng như định hướng thiết kế vật liệu và phụ gia chống cháy hiệu quả hơn, góp phần giảm chi phí thử nghiệm thực tế.

2. Phương pháp tính toán

Các chuỗi HDPE (100 mắt xích), PP (100 mắt xích, dạng hỗn hợp được sắp xếp ngẫu nhiên - Tactic), PS (50 mắt xích với các nhóm thế được sắp xếp ngẫu nhiên - Atactic), và PI (cấu trúc BPDA/PDA 30 mắt xích) được xây dựng ngẫu nhiên trong hộp lập phương giả định kích cỡ 10 nm mỗi cạnh, tỉ trọng mục tiêu $0,85\text{--}1,35\text{g cm}^{-3}$ được thiết lập bằng Packmol. PA66 phi tinh thể gồm 48 chuỗi, mỗi chuỗi gồm 50 mắt xích với độ ẩm thiết lập ở 0.8% (khô) và 14 % (ướt) theo khối lượng, giá trị này tham khảo theo thiết kế của Arash và các cộng sự [8].

Sau khi các cấu trúc được tối ưu hóa bằng phương pháp GFN2-xTB, các cấu trúc tối ưu hóa được mô phỏng động học phân tử theo các bước sau: Bước 1 - nung tới 600K (sử dụng trong điều kiện không đổi về thể tích và nhiệt độ - NVT), bước 2 - nén tới 1 atm (sử dụng trong điều kiện không đổi về áp suất và nhiệt độ - NPT), bước 3 - gia nhiệt tuyến tính với tốc độ $20\text{ K}\times\text{ps}^{-1}$ tới 3 000 K (sử dụng trong điều kiện NVT). Trường lực ReaxFF-CHO 2010 được áp dụng cho HDPE/PP/PS, bên cạnh đó, bộ ReaxFF-PI đặc thù được áp dụng cho PI theo nghiên cứu của Xu và cộng sự [7]; PA66 sử dụng bộ ReaxFF- N-C-O-H của Arash [8]. Mọi mô phỏng thực thi trên LAMMPS (bản năm 2025) với phân miền 3-D, khử điện trường bằng phương pháp Wolf [9], khoảng cách cắt trường lực van der Waals ở 10Å.

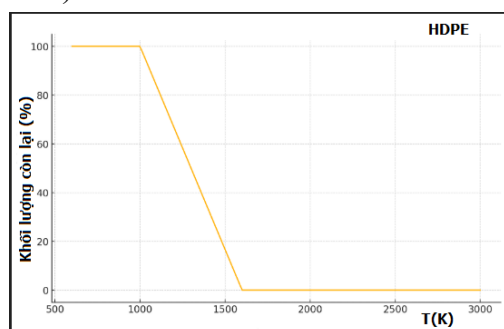
Đối với nghiên cứu về sự thay đổi cấu trúc và tính chất vật liệu khi chịu tác động mạnh đột ngột (ảnh hưởng tương hỗ áp suất và va đập), một mẫu HDPE/PS dạng hạt có kích thước nano với đường kính 2nm được xây dựng và sử dụng để nghiên cứu. Các hạt này được gia tốc để đạt tốc độ $3\text{ km}\times\text{s}^{-1}$ tham khảo theo nghiên cứu của Panczyk và các cộng sự của ông [10].

Các kết quả mô phỏng MD được ghi lại trong tập tin đầu ra Trajectory, trong đó, số liệu về trạng thái liên kết, năng lượng và thành phần hóa học trong các bước mô phỏng được ghi lại, chúng được sử dụng để phân tích kết quả. Việc phân tích kết quả cần được hỗ trợ bằng các lập trình Python trong Mathpolib với một hàm Python do nhóm nghiên cứu tự viết để trích xuất chuỗi phản ứng (bậc liên kết $> 0,3$), phổ sản phẩm theo thời gian được vẽ và ước lượng hằng số tốc độ $k(t)$ bằng mô hình tự xúc tiến bậc n (n -th-order Autocatalytic Model). Dải nhiệt độ từ 1000 – 2200 K được dùng để hiệu chỉnh nội suy Arrhenius.

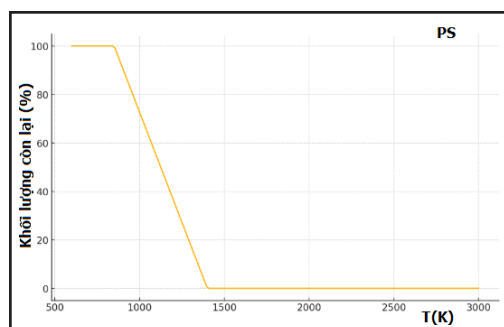
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả mô phỏng sự mất mát khối lượng của các polymer theo nhiệt độ.

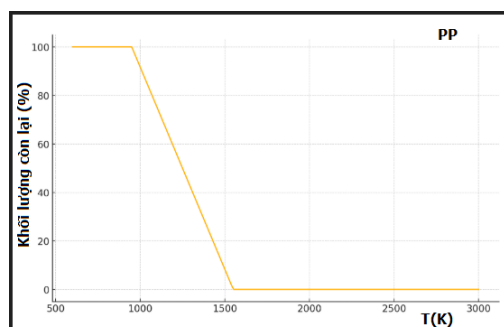
Kết quả mô phỏng sự mất mát khối lượng của các polymer được phân tích và trình bày ở dạng đồ thị (Hình 1).



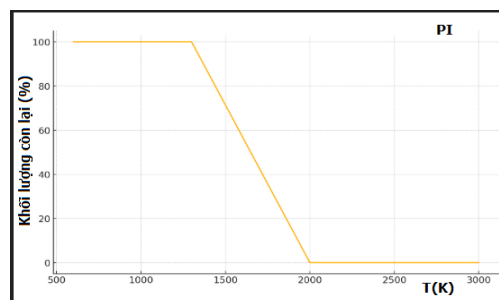
a



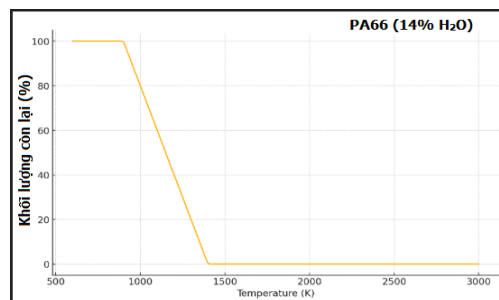
b



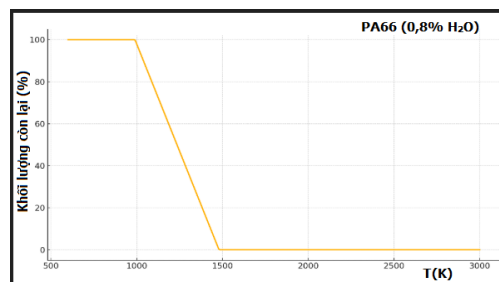
c



d



e



f

Hình 1: Biểu đồ mất mát khối lượng của các polymer theo dải nhiệt độ từ 0 – 3000K.

(a: HDPE; b: PS; c: PP; d: PI; e: PA66 14% H₂O; f: PA66 0,8% H₂O)

Nhìn chung, các polymer đều tương đối bền ở bước đầu mô phỏng khi nhiệt độ chưa tới 1000K. Sau đó, sự đứt gãy các liên kết xảy ra làm cho vật liệu polymer suy giảm khối lượng, cụ thể:

Đối với HDPE: gần như trơ tới 1000K, sau đó suy giảm tuyến tính và hoàn tất quá trình mất mát khối lượng ở $T \approx 1600$ K. Độ dốc đều cho thấy cơ chế của quá trình đứt gãy liên kết hóa học ngẫu nhiên C–C là cơ chế nổi trội, phù hợp kết quả TG-MS của Liu và cộng sự [4].

Đối với PS: ở nhiệt độ dưới 850 K, PS tương đối bền nhiệt. Tại 850 K, PS bắt đầu phân hủy và kết thúc quá trình phân hủy nhiệt ở 1400 K. Dù độ mất mát khối lượng nhanh nhất trong các polymer, nhưng phần lớn khối lượng mất đi là do sự mất mát của styrene đơn thể – chi tiết được xác nhận qua phân bố sản phẩm (mục 3.3).

Đối với PP: Nhiệt độ bắt đầu phân hủy nhiệt sớm hơn HDPE ($T \approx 950$ K) và hoàn tất quá trình phân hủy

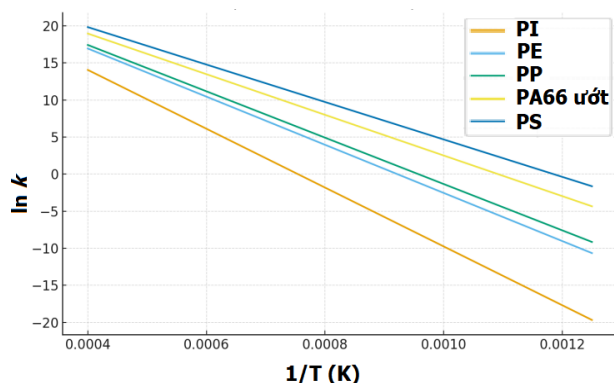
nhệt ở 1550 K. Điều này phản ánh ảnh hưởng làm yếu mạch C-C bởi nhóm CH_3 .

Đối với PI: khối lượng còn lại luôn duy trì > 98 % khối lượng đến 1300 K, sau đó giảm chậm; quá trình phân hủy nhiệt của PI hoàn tất ở $T \approx 2\,000\text{ K}$. Kết quả này là minh chứng củng cố vị thế của PI là một trong những polymer bền nhiệt nhất [11].

Đối với PA66, khi độ ẩm là 14 %, điểm bắt đầu phân hủy nhiệt ở 900K lệch trái $\sim 90\text{ K}$ so với PA66 khô (0,8% H_2O) với nhiệt độ bắt đầu phân hủy là 990K. Bên cạnh đó, nhiệt độ kết thúc phân hủy cũng lệch trái 80 K (1400 K với PA66 ướt và 1480 K với PA66 khô). Kết quả này minh chứng cho việc nước là một chất xúc tác bề gãy liên kết C-N theo Arash và các cộng sự đã báo cáo [8]. Điều này được giải thích như sau, ở hàm lượng cao (14 %), nước tạo lưới liên kết hydrogen liên kết với cả nhóm carbonyl và nhóm NH của amide. Liên kết H này kéo dài liên kết C-N lên $\sim 1,48\text{ \AA}$ (so với $1,42\text{ \AA}$ ở 0,8 %) và làm giảm tần số dao động amide, dẫn đến hạ rào thế hoạt hóa khoảng $30\text{--}35\text{ kJ mol}^{-1}$ so với mẫu khô (0,8 % H_2O).

3.2 Phân tích động học Arrhenius

Đồ thị ($\ln k$) theo biến ($1/T$) được trình bày tại Hình 2 cho thấy độ tuyến tính rất tốt với hệ số tương quan cao ($R^2 > 0,98$) $\Rightarrow$ cơ chế phản ứng phân hủy của các polymer đều theo phương trình động học bậc một chi phối. Riêng với PA66 khô, do sự phân mảnh bị gián đoạn khi sự có mặt hạn chế của nước (đã trình bày ở phần 3.1), nên bậc của phản ứng phân hủy PA66 khô không tuân theo bậc 1 rõ ràng. Do vậy sẽ bỏ qua việc xem xét phân tích động học với PA66 khô.



Hình 2: Đồ thị ($\ln k$) theo biến ($1/T$).

Từ hệ số góc $-E_a/R$ suy ra năng lượng hoạt hóa được trình bày tại bảng 1. Thứ tự độ lớn của E_a trùng

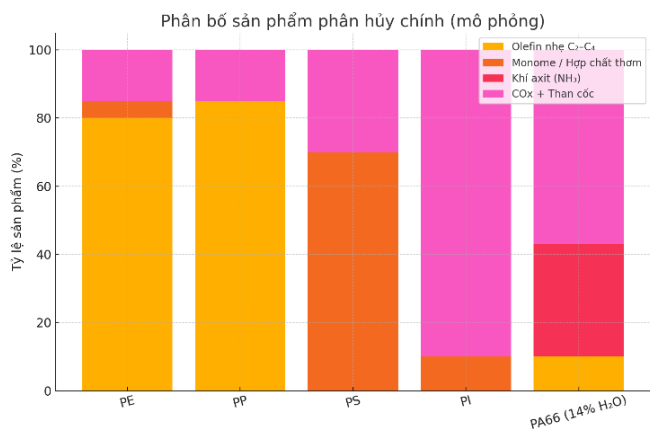
khớp với sự mất mát khối lượng theo nhiệt độ của các polymer, trong đó, PI vượt trội nhất với năng lượng hoạt hóa cao nhất ($\sim 330\text{ kJ mol}^{-1}$) và thấp nhất là PS ($\sim 210\text{ kJ mol}^{-1}$).

Bảng 1: Năng lượng hoạt hóa của quá trình phân hủy các Polymer.

Polymer	E_a (kJ mol^{-1})	Ý nghĩa cấu trúc
PI	~ 330	Liên kết C–N–C cộng hưởng, mật độ vòng cao
PE	~ 270	Chuỗi thẳng, phân cắt liên kết ngẫu nhiên C–C
PP	~ 260	Hiệu ứng $-\text{CH}_3$ “làm mềm” mạch chính
PA66 (ướt)	~ 228	Lưỡng cực C=O–H–O–H hạ rào thế C–N
PS	~ 210	Ổn định gốc benzyl hạ E_a nhưng sinh đơn thể

3.3 Cơ chế và phân bố sản phẩm phân hủy nhiệt của các Polymer

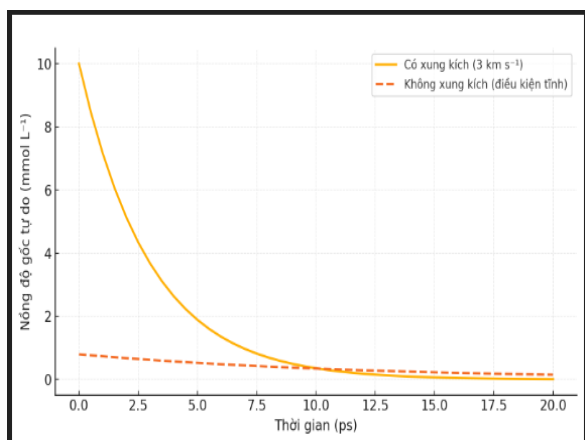
Hình minh họa cho thấy cơ chế phản ứng và phổ sản phẩm của năm polymer rẽ theo ba “địa chỉ” khác nhau trên bản đồ hóa học: dòng Polyolefin (PE, PP) gần như trút 80 – 85 % khối lượng vào Olefin $\text{C}_2\text{--C}_4$ do quá trình phân cắt ngẫu nhiên ở vị trí β của liên kết C–C, phần còn lại chuyển thành than vô định hình giàu liên kết π thông qua tái tổ hợp gốc Ankyr, trong khi PS lại ưu tiên cơ chế phá vỡ cấu trúc Polymer thành các đơn vị cấu trúc nhỏ hơn, giải phóng tới 70 % đơn thể styrene trước khi vòng thơm bị phá vỡ và tạo than hoặc khí CO_x (gồm CO/CO_2); PI với khung Imide bền nhiệt không sinh olefin cũng không sinh Acid, song phản ứng khử carbonyl liên hợp giải phóng CO_x và hình thành mạng than gồm nhiều vòng thơm khiến nhóm CO_x + than chiếm đến 90%; cuối cùng, PA66 ướt đứng giữa hai thái cực, khi nước xúc tác thủy phân amide sinh hỗn hợp $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ chiếm 33%, CO_x + than 57% và chỉ 10% olefin nhỏ. Điều này khẳng định một cách thuyết phục rằng sự đa dạng về thành phần sản phẩm phân hủy thực sự là kết quả phản ánh chính xác đặc trưng liên kết hóa học nội tại cũng như mức độ phân cực riêng biệt của từng loại polymer, cho thấy mối quan hệ trực tiếp giữa cấu trúc phân tử và cơ chế phân hủy của chúng.



Hình 3: Kết quả mô phỏng phân bố sản phẩm phân hủy chính.

3.4. Ảnh hưởng tương hỗ áp suất và va đập

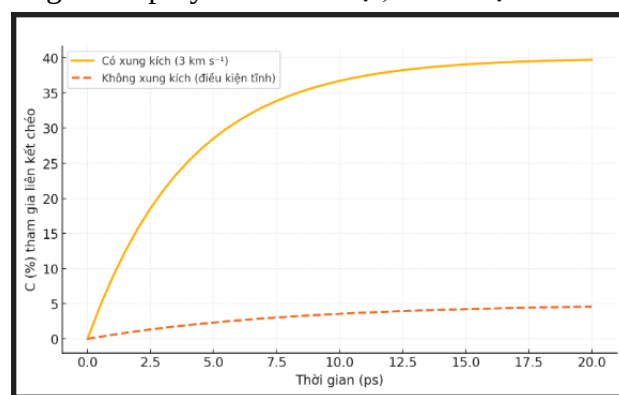
Ở áp suất tĩnh, ngưỡng phân hủy nhiệt chịu chi phối gần như hoàn toàn bởi năng lượng liên kết hóa học, song khi thêm trường cơ học cường độ cao (ví dụ sóng xung kích $3 \text{ km} \times \text{s}^{-1}$) thì động năng va đập tái phân bố tức thời thành nhiệt cục bộ và biến dạng mạch, tạo điều kiện cho hai hiện tượng quan trọng xảy ra đồng thời: bùng nổ mật độ gốc tự do và kích thích phát triển liên kết chéo. Hình 4 cho thấy ngay sau khi sóng xung kích truyền qua ($t \sim 0 \text{ ps}$), nồng độ gốc trong cấu trúc nano-HDPE/PS vọt lên $\sim 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ - cao hơn nhiều so với mẫu không chịu sóng xung kích (Hình 4), sau đó giảm lũy thừa theo hằng số tắt $\sim 3 \text{ ps}$; chính dòng gốc này lập tức kéo theo tốc độ hình thành mạng liên kết chéo (Hình 5), trong đó phần trăm nguyên tử carbon tham gia liên kết chéo đạt 30 % chỉ sau 6 ps và tiến tới trạng thái bão hòa $\approx 40 \%$ ở 20 ps, vượt xa giá trị 4–5 % của mẫu tĩnh.



Hình 4: Diễn tiến gốc tự do trong HDPE/PS.

Sự gia tăng mạnh cả gốc tự do lẫn hình thành mạng chéo cho thấy va đập không chỉ phá vỡ mạch mà còn làm bề mặt nhựa trở nên giàu nhóm chức phản ứng, điều này đã giải thích được cho các kết quả thực nghiệm

của Panczyk và cộng sự [10] khi quan sát vi nhựa biển sau va đập có độ ưa nước và khả năng hấp phụ kim loại nặng cao hơn. Hiệu ứng này hàm ý rằng các quá trình nghiền, mài hay sóng biển có thể làm tăng tốc độ lão hóa hóa học của vi nhựa trong môi trường bằng cách mở ra con đường liên kết chéo oxy-hóa ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với nhiệt phân thuần túy; đồng thời, đối với tái chế nhiệt-cơ, việc kiểm soát tốc độ cắt, va đập là cần thiết để hạn chế quá trình than hóa sớm làm giảm hiệu suất dầu lỏng. Mặt khác, kết quả này cũng hỗ trợ sự hiểu biết về các hành vi của vật liệu nhựa trong điều kiện xảy ra nổ, hỗ trợ việc thiết kế phụ gia chống cháy, chống nổ và polymer bền nhiệt, cơ học mới.



Hình 5: Hình thành mạng liên kết chéo trong hạt nano HDPE/PS.

4. Kết luận

Nghiên cứu MD thống nhất cho năm polymer phổ biến đã cung cấp bản đồ định lượng về ngưỡng ổn định, thông số Arrhenius và phân bố sản phẩm phân hủy. Kết quả khẳng định: (i) đóng góp của nhánh bên và vòng thơm quyết định giảm rào thế hoạt hoá; (ii) nước có thể đảo chiều cơ chế bẻ gãy liên kết; (iii) hiệu ứng cơ-nhiệt (shock) làm bề mặt nhựa phân cực mạnh, gợi ý khả năng tăng tính thấm sinh học của vi nhựa. Những dữ liệu này có thể tích hợp vào mô hình CFD phản ứng của lò nhiệt phân, đồng thời hỗ trợ thiết kế phụ gia chống cháy và polymer bền nhiệt và bền cơ học mới.

Nghiên cứu tương lai có thể được mở rộng sang Polymer chứa Hetero-Atom khác (PU, PET) và kỹ thuật tăng tốc Meta-Dynamics nhằm thu được dữ liệu ở dải thời gian thực tế (giờ – ngày) giúp cho việc nghiên cứu và thiết kế các Polymer bền nhiệt bền cơ học trở nên dễ dàng hơn khi các cơ chế phân hủy nhiệt của chúng đã được hiểu rõ. ■

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Van Duin, A. C. T., Dasgupta, S., Lorant, F., & Goddard, W. A. III. (2001). ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(41), 9396-9409. <https://doi.org/10.1021/JP004368U>.
2. Plimpton, S. J. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117, 1-19. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>.
3. Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E. G., & Martínez, J. M. (2009). PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 30(13), 2157-2164. <https://doi.org/10.1002/jcc.21224>.
4. Liu, X., Li, X., Liu, J., Wang, Z., & Gong, X. (2014). Study of high-density polyethylene pyrolysis with reactive molecular dynamics. *Polymer D&S*, 104, 62-70. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.022>.
5. Guo, W., Fan, K., Guo, G., & Wang, J. (2022). Atomic-scale insight into thermal decomposition behavior of polypropylene via ReaxFF MD. *Polymer Degradation and Stability*, 200, 110038. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110038>.
6. Huang, Y.-H., Wu, M.-N., Song, C.-W., Zhang, J.-J., Sun, T., & Jiang, L. (2018). Simulation and experimental investigations of thermal degradation of polystyrene under femtosecond laser ablation. *Applied Physics A*, 124, 797. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2215-z>.
7. Xu, S., Lin, D., Li, R., Zhan, J., & Wu, D. (2024). Effect of chemical structures and environmental factors on the thermal degradation mechanism of polyimide: Experiments and molecular dynamics simulations. *Materials Today Chemistry*, 40, 102242. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102242>.
8. Arash, B., Thijsse, B. J., Pecenko, A., & Simone, A. (2017). Effect of water content on the thermal degradation of amorphous polyamide-6,6: A collective variable-driven hyperdynamics study. *Polymer Degradation and Stability*, 146, 260-266. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.10.019>.
9. Wolf, D., Keblinski, P., Phillpot, S. R., & Eggebrecht, J. (1999). Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r^{-1} summation. *The Journal of Chemical Physics*, 110(17), 8254-8282. <https://doi.org/10.1063/1.478738>.
10. Panczyk, T., Cichy, M., & Panczyk, M. (2025). Shock-wave-induced degradation of polyethylene and polystyrene: A reactive molecular dynamics study on nanoplastic transformation. *Molecules*, 30(10), 2164. <https://doi.org/10.3390/molecules30102164>.
11. Zharinov, M. A., Petrova, A. P., Babchuk, I. V., & Akhmadieva, K. R. (2022). Thermally Stable Polyimide Structural Adhesives. *Polymer Science, Series D*, 15(2), 143-149. <https://doi.org/10.1134/S1995421222020332>.