

Вестник ОИВТ РАН
Том 11 №3 (2023)



Вестник Объединенного института высоких температур

Vestnik Obedinennogo Instituta Vysokih Temperatur

Том 11

2023

ВЕСТНИК ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Рецензируемый научный журнал "Вестник ОИВТ РАН" – электронное научное издание, созданное в 2018 г. Журнал публикует оригинальные исследования и обзоры по следующим тематикам:

- низкотемпературная плазма,
- теплофизические свойства веществ,
- теплообмен и физическая газодинамика,
- горение и детонация,
- экстремальные состояния вещества,
- проблемы энергетики,
- методы экспериментальных исследований и измерений.

Главный редактор: академик РАН Петров О.Ф.

Редакционная коллегия:

д.ф.-м.н. Амиров Р.Х.,
д.ф.-м.н. Андреев Н.Е.,
член-корр. РАН Вараксин А.Ю.,
д.ф.-м.н. Васильев М.М.,
д.ф.-м.н. Гавриков А.В.,
д.ф.-м.н. Ерёмин А.В.,
д.ф.-м.н. Жук А.З.,
д.т.н. Зейгарник Ю.А.,
д.ф.-м.н. Киверин А.Д.,
д.ф.-м.н. Кобзев Г.А. (зам. главного редактора),
д.ф.-м.н. Левашов П.Р.,
д.ф.-м.н. Морозов И.В.,
д.ф.-м.н. Стегайлов В.В.,
к.ф.-м.н. Хищенко К.В.,
д.ф.-м.н. Храпак А.Г.

Адрес редакции:

125412, Москва, ул. Ижорская 13, стр.2

Тел.: (495) 485-94-09

e-mail: vestnik@jiht.ru

<http://vestnik.jiht.ru>

Свидетельство о регистрации СМИ Эл № ФС 77 - 74107 от 29.10.2018 выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Содержание

Низкотемпературная плазма

- Селивонин И. В., Кувардин С. Е., Моралев И. А.*, Токовые импульсы отрицательных микрозарядов в поверхностном барьерном разряде в присутствии оксида на коронирующем электроде 4
- Зеленер Б. Б., Бобров А. А., Вильшанская Е. В., Галстян К. П., Саакян С. А., Саутенков В. А.*, Эффект когерентного пленения населенности в спектре флюоресценции ионов стационарной ультрахолодной плазмы 10

Теплофизические свойства веществ

- Орехов М. А.*, Вязкость растворителей по данным модели OPLS-AA 14

Теплообмен и физическая газодинамика

- Пятницкая Н. Ю., Бердюгин Д. А., Беляев И. А., Белавина Е. А.*, Моделирование внутреннего тепловыделения в замкнутом объеме жидкости 18
- Киселева С. В., Тепляков И. О.*, Пинч-эффект в жидкометаллической системе с полусферическими электродами 22

Горение и детонация

- Янковский Б. Д., Арсёнов П. А., Долгобородов А. Ю., Вакорина Г. С., Вальяно Г. Е.*, Зажигание термитной смеси Al/CuO электрическим разрядом 26

Экстремальные состояния вещества

- Vogotaz A. A., Pinchuk M. E., Budin A. V., Krivosheev S. I., Leks A. G.*, Mean electric field and total near-electrode voltage drops measurements for discharge in hydrogen at initial pressure of 32 MPa with current amplitude of 1.3 MA 31
- Саитов И. М.*, О характере проводимости молекулярного кристаллического водорода при высоких давлениях 34
- Кузнецов С. В., Андреев Н. Е.*, Распространение моноэнергетического цилиндрического пучка релятивистских электронов в вакууме 40
- Онегин А. С., Демьянов Г. С., Левашов П. Р.*, Усредненный потенциал Эвальда для Юкавовской однокомпонентной плазмы 43

Методы экспериментальных исследований и измерений

- Благодаров Л. А., Карчевский О. О., Ларюшин Т. В.*, Прямые измерения коэффициента теплового расширения тяжелой воды компенсационным методом с применением двойной модуляции 50

РКТС-16

- Магомедов Р. А., Ахмедов Э. Н.*, Расчет изотерм метана в интервале температур от 300 К до 1000 К на основе фрактального уравнения состояния 54

Токовые импульсы отрицательных микрозарядов в поверхностном барьерном разряде в присутствии оксида на коронирующем электроде

И. В. Селивонин¹, С. Е. Кувардин^{1,2} и И. А. Моралев¹

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: inock691@ya.ru

Статья поступила в редакцию 26 октября 2023 г.

Аннотация. Экспериментально исследовано влияние оксидных отложений на кромке коронирующего электрода на характеристики отрицательных токовых импульсов в поверхностном барьерном разряде в воздушной среде при атмосферном давлении. Показано, что при наличии оксидного слоя на кромке наблюдается уменьшение средней величины передаваемого за импульс заряда и увеличение количества микрозарядов. Показано, что в присутствии оксида импульс тока имеет фронт со временем нарастания менее 1 нс. В случае очищенной от оксида металлической кромки возникает предимпульс с фронтом длительностью 2–5 нс, за которым следует основной импульс тока с коротким временем нарастания. <https://doi.org/10.33849/2023301>

1. ВВЕДЕНИЕ

Поверхностный барьерный разряд (ПБР) — импульсный слаботочный разряд высокого давления, инициируемый вдоль поверхности диэлектрика, установленного в межэлектродном промежутке [1, 2]. ПБР может быть использован в качестве источника низкотемпературной плазмы в различных областях: обработка биологических объектов [3], генерация озона [4, 5], изменение свойств поверхности [6], управление внешним потоком газа [7, 8] и модификация поверхностей [9].

Для конфигураций ПБР с открытым (коронирующим) металлическим электродом характерна выраженная асимметрия разряда при изменении полярности коронирующего электрода относительно заряженной поверхности диэлектрического барьера. Если электрод является анодом, разряд развивается в виде серии катодно-направленных поверхностных стримеров; если электрод является катодом, то разряд существует в виде нестационарных областей тлеющего разряда, равномерно распределенных по кромке электрода. Состояние кромки электрода может оказывать существенное влияние на газоразрядные процессы. В результате осаждения оксидных образований на кромке могут существенно меняться ее эмиссионные свойства, а также распределение напряженности электрического поля в разрядной области. В кислородсодержащей среде на металлическом электроде всегда присутствует природный оксид в виде пассивационных диэлектрических пленок.

В ряде работ было показано, что при горении разряда в кислородсодержащей среде происходит заметная деградация открытых частей электрода [10, 11]. В результате физического и химического травления, образования измененного поверхностного слоя и переосаждения оксидов изменяется морфология кромки электрода. Деградация электродов в основном происходит за счет распыления и окисления материала электрода и переосаждения продуктов эрозии. Скорость деградации электрода и его конечная структура в значительной степени определяются физико-химическими свойствами оксида [11, 12]. При инициировании разряда в воздухе металлический электрод легируется ионами кислорода, что приводит к образованию оксидного слоя микро-

ной толщины. В результате горения барьерного разряда этот слой имеет перфорированную структуру с отверстиями диаметром 100 нм от отдельных пробоев при развитии одиночных микрозарядов (МР).

Оксидные образования оказывают существенное влияние на развитие отдельных МР. Накопление заряда на покрывающем металлический электрод оксидным слоем в процессе горения разряда приводит к стохастизации положений микрозарядов. Подробно физика деградации электродов и ее влияние на структуру разряда и характеристики МР описаны в [13]. Для разряда в отрицательной фазе (когда открытый электрод является катодом) наличие оксидных образований также может повлиять на таунсендовскую стадию развития МР. Микропробой в диэлектрическом слое и аномальная эмиссия электронов с поверхности окисленного электрода могут играть существенную роль на начальном этапе формирования катодного слоя отрицательного микрозаряда [14].

В данной работе было исследовано влияние наличия оксидных образований на металлическом электроде на характеристики отрицательных микрозарядов в ПБР, питаемом переменным синусоидальным напряжением. Эксперименты проводились на воздухе при атмосферном давлении. Метод основан на анализе статистики и формы токовых импульсов. Результаты получены для алюминиевых электродов в трех состояниях: необработанный электрод с пассивационной оксидной пленкой толщиной 1–10 нм; электрод, очищенный от оксида, и электрод с оксидным слоем ~ 1 мкм, образованным в процессе длительного горения разряда.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовался разряд в асимметричной поверхностной конфигурации кромка–плоскость. Схематичное изображение электродной системы показано на рисунке 1(а). В качестве диэлектрического барьера использовалась алундовая керамика толщиной 1 мм с диэлектрической проницаемостью 10. Электроды изготавливались из алюминиевой самоклеящейся фольги толщиной 20 мкм. Качество кромки контролировалось на отсутствие дефектов и загрязнений визуально, с помо-

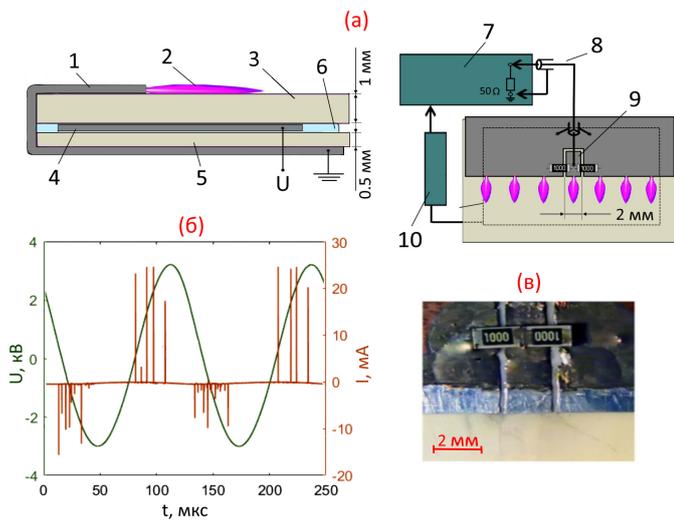


Рисунок 1. (а) — Схема разрядной ячейки со схемой подключения: 1 — коронирующий электрод, 2 — ПБР, 3 — керамический барьер, 4 — высоковольтный ответный электрод, 5 — дополнительная (нагрузочная) керамическая пластина, 6 — заливочный компаунд, 7 — осциллограф, 8 — 50-омный коаксиальный кабель, 9 — измерительная секция, 10 — высоковольтный щуп; (б) — осциллограммы питающего напряжения и тока разряда; (в) — изображение измерительной секции с токовым шунтом.

щью оптического стереомикроскопа МБС-10. Ответный электрод изолировался силиконовым компаундом для предотвращения развития разряда с него.

Высокое напряжение подводилось к ответному изолированному электроду, коронирующий электрод подключался к земле с помощью шины. Система питалась переменным синусоидальным напряжением с амплитудой 3 кВ и частотой 10 кГц. Разрядный ток регистрировался с секции коронирующего электрода шириной 2 мм, подключенной к основной части электрода через малоиндуктивный токовый шунт. Ширина секции выбиралась из условия одновременного старта с нее только одного микрозаряда. Токовый шунт был выполнен из 2-х SMD-резисторов номиналом 100 Ом, соединенных параллельно. Изображение шунта представлено на рисунке 1(в). Шунт был подключен коаксиальным кабелем с волновым сопротивлением 50 Ом к 50-омному входу осциллографа. Измерительная схема была протестирована с применением осциллографа с полосой пропускания 6 ГГц, в результате чего полоса пропускания кабеля и разъема составила 3 ГГц, а полоса пропускания шунта — не хуже 4 ГГц. Образование каждого МР приводит к некоторому падению напряжения между электродами. Если МР возникает вне измерительного участка, то на осциллограмме тока будут наблюдаться импульсы противоположной полярности. Чтобы минимизировать влияние этого эффекта, емкость электродной системы была искусственно увеличена до 120 пФ с помощью дополнительной керамической пластины толщиной 0.5 мм, изготовленной из того же материала, что и основной барьер. Напряжение питания измерялось высоковольтным шунтом Tektronix P6015A с полосой пропускания 75 МГц и погрешностью не более 3%. Осциллограммы напряжения и тока регистрировались с помощью осциллографа LeCroy HDO6104AR с полосой про-

пускания 1 ГГц, вертикальным разрешением 12 бит и частотой дискретизации 10^9 выборок/с. При записи сигналов тока использовалась встроенная функция шумоподавления (-0.5 дБ) для подавления высокочастотного звона на границе полосы пропускания осциллографа. Как отмечалось ранее, активная фаза разряда с образованием МР существует 2 раза за один период синусоидального переменного напряжения. Типичные формы осциллограмм напряжения и тока, полученные в эксперименте, показаны на рисунке 1(б). Поскольку высокое напряжение прикладывается к ответному электроду, регистрируемая осциллограмма напряжения оказывается инвертированной по сравнению со случаем, когда питание подключается к коронирующему электроду.

Предположительно, при распространении катодно-направленных стримеров (положительные импульсы на рисунке 1(б)) влияние состояния кромки электрода на распространение микрозаряда существенно только на стадии формирования головки стримера и несущественно после старта стримера. Поэтому в рамках настоящей работы изучалась только катодная фаза разряда (отрицательные импульсы на рисунке 1(б)), в которой происходит формирование катодного слоя, а основным источником электронов является кромка электрода.

Данные были получены для трех типов электродов: **необработанный** — покрытый естественными “неизбежными” оксидными образованиями, представляющими собой тонкую пассивационную оксидную пленку толщиной 1–10 нм; **обработанный** — очищенный от оксидов методом катодного распыления в тлеющем разряде в аргоне низкого давления (подробно метод очистки описан в [12]); **тренированный** — покрытый слоем пористого оксида микронной толщины, образовавшийся в результате 2-часовой работы ПБР в воздухе при атмосферном давлении [11, 15].

Накопление статистики токовых измерений осуществлялось в течение нескольких минут. Как показали предварительные исследования, заметного окисления и деградации кромки электрода за это время не происходит, и параметры разряда в этот период сохраняются постоянными.

Для каждого типа электродов были получены средние значения заряда, переносимого за один токовый импульс, количество импульсов на активную фазу и средняя форма импульсов. Для этого полученные сигналы фильтровались, после чего осуществлялось детектирование импульсов тока по заданному порогу. После этого найденные импульсы интегрировались по времени для получения значения переданного в импульсе заряда и сортировались по фазе питающего напряжения. Алгоритм обработки сигналов подробно описан в работе [13].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Статистика и средние параметры микрозарядов

На рисунке 2(а) показана двумерная гистограмма величин заряда, переносимого МР. Качественно гистограммы для всех типов электродов одинаковы, поэтому показаны данные только для обработанного электрода. Осциллограмма приложенного напряжения была инвертирована для соответствия случаю, когда оно прикладывается к коронирующему электроду.

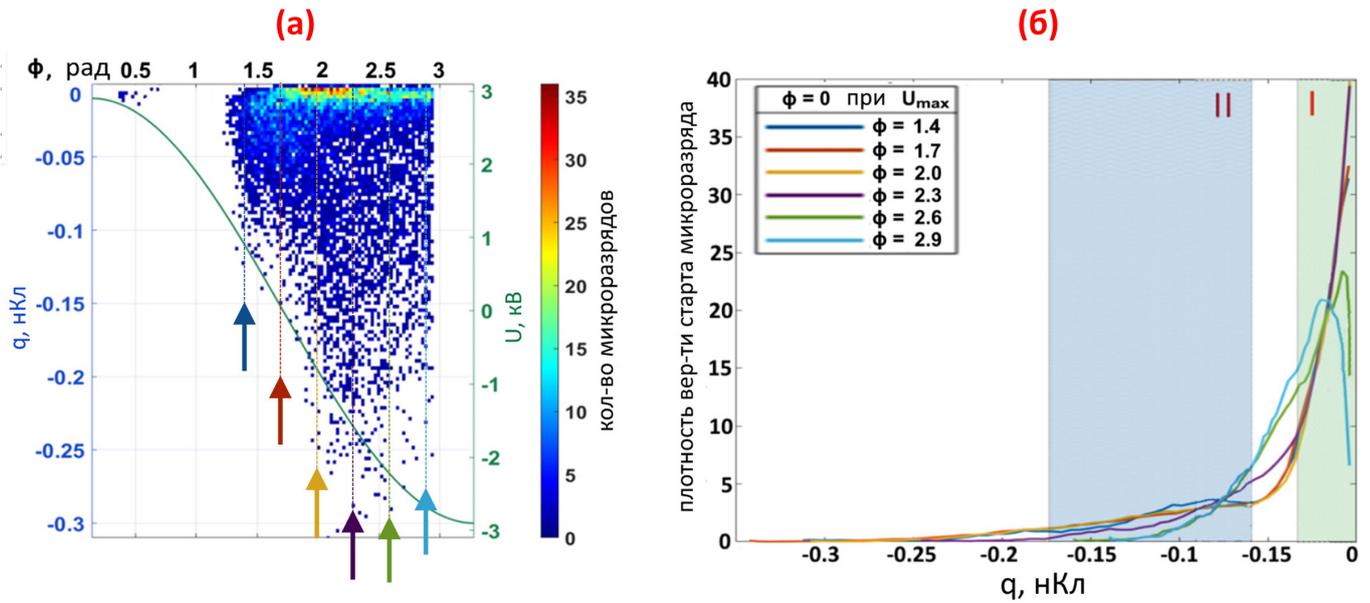


Рисунок 2. (а) — 2D-гистограмма величин перенесенного заряда в ПБР на обработанном электроде (очищенном от оксида). Цветом показано количество импульсов с перенесенным зарядом в интервале 0.01 нКл. Стрелки различных цветов указывают, для каких сечений распределения были построены плотности вероятности старта МР; (б) — плотности вероятности старта МР, переносящих указанное по оси X значение заряда, при различных фазах приложенного напряжения. Цвет кривых соответствует цвету стрелок, указывающих на выбранные сечения распределения. Области I и II соответствуют МР I и II типов. Фаза $\phi = 0$ рад соответствует максимуму приложенного напряжения.

Таблица 1. Статистически усредненные характеристики МР: N — количество МР за полупериод питающего напряжения, Q — величина перенесенного заряда за полупериод, $\langle q \rangle$ — средняя величина заряда, переносимого одиночным МР. Погрешности N и $\langle q \rangle$ определены как стандартные отклонения, погрешность Q является ошибкой измерения и интегрирования.

Состояние электрода	N	Q, пКл	$\langle q \rangle$, пКл
Обработанный (очищенный от оксида)	18 ± 3	780 ± 40	43 ± 15
Необработанный (оксидный слой 1–10 нм)	20 ± 5	700 ± 40	35 ± 13
Тренированный в разряде (оксидный слой ~ 1 мкм)	22 ± 3	610 ± 30	28 ± 11

Для анализа формы распределения были получены плотности вероятности старта микрозарядов с разными величинами переносимого заряда. Для этого брались вертикальные сечения 2D-гистограмм величин перенесенного заряда (рисунок 2(a)) при различных фазах приложенного напряжения ϕ . Стрелками различных цветов указаны выбранные сечения. Суммарная величина заряда, переносимого импульсами в выборке, нормировалась на -1 . Полученные распределения представлены на рисунке 2(б). Разным цветом показаны кривые, соответствующие различным фазам приложенного напряжения (разным поколениям МР). Можно выделить 2 типа МР [13]. На рисунке 2(б) типы МР показаны областями I и II.

Большинство МР переносят небольшой заряд $q < 30$ пКл и относятся к первому типу. Характеристики МР первого типа практически не зависят от фазы питающего напряжения, а также от материала открытого электрода или состояния кромки. Было проверено, при регистрации слабых токовых импульсов также регистрируется оптическое излучение вблизи кромки электрода. Предположительно, такие импульсы соответствуют МР малой длины, заряжающим ближайшие к краю электрода области диэлектрика [13], или проб-

ям между соседними доменами поверхности диэлектрика [16].

Второй тип МР характеризуется большей величиной переносимого заряда, составляющей $q \sim 100$ пКл. На МР второго типа приходится большая часть заряда, переносимого ПБР за полупериод питающего напряжения. Для них характерно увеличение величины переносимого заряда на поздних фазах напряжения питания, причем для более поздних фаз времени спад импульсов становится длиннее. На основе статистики импульсов, накопленных за 1000 полупериодов питающего напряжения, можно сравнить средние характеристики МР второго типа для обработанных, необработанных и тренированных электродов. Эти значения показаны в таблице 1.

Можно сделать вывод, что образование оксидного слоя и увеличение его толщины приводит к заметному уменьшению средней величины переносимого МР заряда, а также к увеличению количества МР за полупериод питающего напряжения. Этот эффект может быть обусловлен изменением пространственной организации ПБР.

При отсутствии оксида на электроде наблюдается стабилизация привязок групп микрозарядов и ор-

ганизация квазифиламентированного режима горения разряда. Предположительно, этот эффект наблюдается вследствие локального нагрева газа, электрода и барьера. В случае наличия оксида на кромке происходит его зарядка, что приводит к экранированию соответствующего участка электрода в дополнение к экранирующему эффекту заряда на поверхности барьера [11, 12]. Этот механизм доминирует над тепловыми механизмами, поэтому при накоплении заряда на покрывающем электрод оксидном слое привязки МР перемещаются по кромке. Кроме того, возникающая однородность поверхностного заряда на барьере подавляет ветвление МР [13]. Старт микрозарядов последующих поколений происходит с других участков кромки электрода, где электрическое поле наименее ослаблено поверхностным зарядом того же знака. При этом старт МР становится возможным при более низком потенциале открытого электрода. Это приводит к увеличению количества МР за полупериод и снижению величины заряда, перенесенного в МР.

Изменения в величинах интегрального переносимого заряда (соответственно, и среднего энерговклада в ПБР) также может быть связано с измерениями в структуре разряда. При локализованных привязках микрозарядов в их окрестностях формируется стабильный тепловой след. Локальный рост температуры приводит к увеличению приведенного поля у кромки и соответствующему увеличению среднего тока разряда. При распределении микрозарядов вдоль размаха кромки их развитие происходит при меньшей температуре. Таким образом, при гомогенизации разряда, вызванной хаотизацией микрозарядных привязок на оксидированной кромке, будет наблюдаться снижение интегрального заряда, переносимого в ПБР.

3.2. Форма импульсов тока

Средняя форма импульсов тока рассчитывалась как среднее значение кривых 1, где K — количество импульсов в выборке. Усреднение проводилось по микрозарядам второго типа, для каждой фазы питающего напряжения отдельно (см. рисунок 2(б)). Из выборки были исключены импульсы с артефактами в виде вторых максимумов, секвенций и высокочастотного звона. Каждая выборка включала около 50 импульсов.

$$\langle I(t) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^K I_i}{K}, \quad (1)$$

На рисунке 3 представлена усредненная форма импульсов тока для всех трех типов электродов. Кривые разного цвета соответствуют разным фазам питающего напряжения, т.е. различным поколениям МР. Видно, что с образованием оксидного слоя и увеличением его толщины становится заметен эффект удлинения затухания импульса на поздних фазах питающего напряжения. Такое явление было продемонстрировано в [13]. Удлинение затухания импульса на поздних фазах объясняется активацией механизма отлипания электронов от отрицательных ионов O_2^- , образовавшихся в результате прилипания электронов к O_2 при развитии и распаде микрозарядов предыдущих поколений. Согласно оценкам, за время между МР последовательных поколений

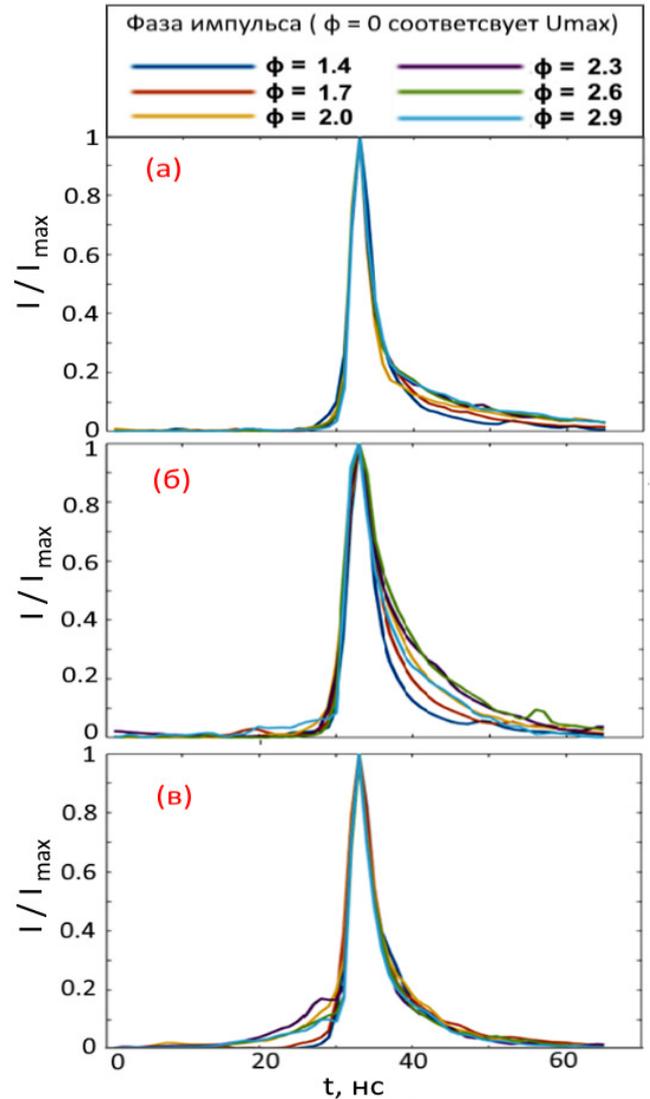


Рисунок 3. Средняя форма токовых импульсов: (а) — необработанный электрод (оксидный слой 1–10 нм), (б) — протравленный в разряде электрод (оксидный слой ~ 1 мкм), (в) — обработанный электрод (очищенный от оксида). Разными цветами показаны импульсы, соответствующие микрозарядам при различных фазах питающего напряжения. Нормировка выполнялась по амплитуде импульсов.

этот объемный отрицательный ионный заряд не успевает покинуть разрядную область в результате дрейфа в электрическом поле, поэтому во время активной фазы разряда происходит его накопление в разрядном промежутке. Роль этого механизма определяется главным образом пространственной структурой разряда и временной статистикой микрозарядов. Полученных к настоящему времени данных недостаточно, чтобы объяснить различный вклад этих механизмов при развитии разряда с очищенных и окисленных кромок.

В присутствии оксида импульсы имеют крутой фронт с длительностью нарастания 1–2 нс, что, по всей видимости, ограничено полосой пропускания осциллографа. Для очищенной от оксида кромки фронт импульса имеет сложную форму. На рисунке 4 представлена форма одиночных импульсов без усреднения при фазе напряжения питания $\phi = 2.3$ рад. Видно, что длитель-

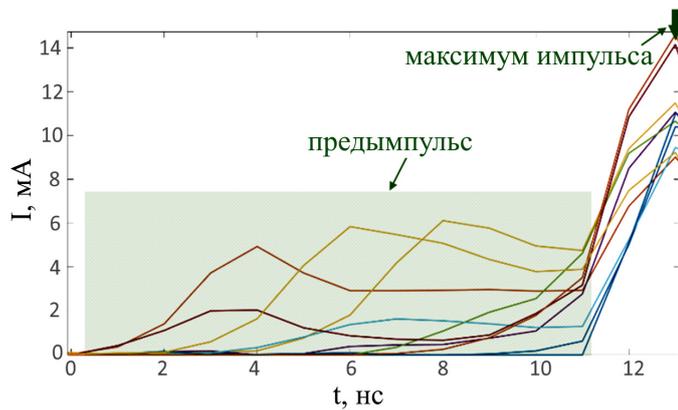


Рисунок 4. Форма начальной части 10 импульсов тока без усреднения и нормировки. Обработанный электрод, $\phi = 2.3$ рад.

ность предимпульса и его амплитуда имеют большой разброс даже в пределах одного поколения микроразрядов. Время нарастания тока в предимпульсе значительно превышает длительность фронта основного импульса и находится на уровне 2–5 нс.

Возможную гипотезу, описывающую сложную форму фронта импульса, можно сформулировать по аналогии с механизмом формирования импульса Тричела [17]. Развитие микроразряда всегда начинается с таунсендовской стадии [2]. При этом вблизи кромки формируется объемный положительный ионный заряд N_2^+ . Это приводит к локальному усилению поля у кромки электрода, в результате чего по направлению к катоду развивается высокоскоростная волна ионизации (ВВИ). После развития ВВИ положительные ионы N_2^+ достигают катода и доминирующим кинетическим механизмом становится вторичная ионно-электронная эмиссия. До прихода основного ионного заряда электроны образуются в основном за счет фотоэмиссии с катода. При этом свойства и состояние кромки электрода могут оказывать существенное влияние на эффективность фотоэмиссии. Это косвенно подтверждается существующими исследованиями коронного разряда, в которых было показано, что нанесение на катод различных слоев, изменяющих коэффициент фотоэмиссии, приводит к существенному искажению формы фронта импульса тока, что свидетельствует об изменении соотношения различных механизмов эмиссии электронов [17].

При наличии оксидных образований на катоде развитие микроразряда начинается с полевой Мальтеровской эмиссии [18, 19] с покрытой диэлектрическим слоем поверхности электрода и электрического пробоя этого слоя. При этом процессы пробоя диэлектрической пленки протекают на порядок быстрее, чем объемные эффекты переноса заряда в газоразрядной области, что должно приводить к снижению времени нарастания токового импульса, соответствующего одиночному МР.

Для проверки этой гипотезы в будущем будет исследована зависимость формы токовых импульсов от давления плазмообразующего газа, что позволит явно разделить газоразрядные процессы в объеме и процессы в диэлектрических пленках, покрывающих поверхность электрода.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксидные образования на кромке коронирующего электрода оказывают существенное влияние на развитие поверхностного барьерного разряда и характеристики отдельных микроразрядов. С образованием оксидного слоя и увеличением его толщины среднее значение величины переносимого микроразрядом заряда уменьшается, а количество микроразрядов увеличивается. Наличие оксидного слоя приводит к заметным искажениям формы токовых импульсов, соответствующих индивидуальным микроразрядам, что свидетельствует об изменении соотношения вкладов различных механизмов эмиссии электронов на начальных стадиях развития микроразрядов. В случае очищенного от оксида металлического электрода импульс имеет передний фронт сложной формы с предимпульсом и двумя максимумами, что характерно для импульсов Тричела в отрицательном коронном разряде. В случае развития разряда с электрода, покрытого оксидом, токовые импульсы имеют один максимум при высокой скорости нарастания тока, и структура переднего фронта не разрешается осциллографом с полосой пропускания 1 ГГц.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 075-01129-23-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kogelschatz U, Eliasson B and Egli W 1997 *J. PHYS IV Fr.* **7** 1997405
2. Brandenburg R 2017 *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 053001
3. Fridman G, Brooks A D, Balasubramanian M, Fridman A, Gutsol A, Vasilets V N, Ayan H and Friedman G 2007 *Plasma Process. Polym.* **4** 370–5
4. Yagi S and Tanaka M 1979 *J. Phys. D. Appl. Phys.* **12** 1509–20
5. Eliasson B, Hirth M and Kogelschatz U 1979 *J. Phys. D. Appl. Phys.* **12** 1509–20
6. Roth J R, Rahel J, Dai X and Sherman D M 2005 *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38** 555–67
7. Corke T C, Jumper E J, Post M L, Orlov D and McLaughlin T E 2002 *Proc. 40th AIAA Aerosp. Sci. Meet. Reno, NV, U.S.A.* 0350
8. Kriegseis J, Simon B and Grundmann S 2016 *Appl. Mech. Rev.* **68** 020802
9. Ouyang L, Cao Z, Wang H, Hu R and Zhu M 2017 *J. Alloys Compd.* **691** 422–35
10. Pescini E, De Giorgi M G, Francioso L, Taurino A and Lavoie P 2016 *Proc. 54th AIAA Aerosp. Sci. Meet. Kissimmee, Florida, USA.* 0196
11. Selivonin I V, Lazukin A V, Moralev I A and Krivov S A 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 085003
12. Selivonin I V and Moralev I A 2021 *J. Phys. Conf. Ser.* **2100** 012014
13. Selivonin I and Moralev I 2021 *Plasma Sources Sci. Technol.* **30** 035005
14. Mesyats G A 2005 *Plasma Phys. Control. Fusion.* **47** A109–51
15. Lazukin A V, Selivonin I V, Moralev I A and Krivov S A 2017 *J. Phys. Conf. Ser.* **927**
16. Synek P, Zemánek M, Kudrle V and Hoder T 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 045008

17. Černák M, Hosokawa T, Kobayashi S and Kaneda T 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 5678–90
18. Владимиров Г Г 2013 *Физическая электроника* (Санкт-Петербург: Лань)
19. Воробьев Г А и Мухачев В А 1977 *Пробой тонких диэлектрических пленок* (Москва: "Советское радио")

Эффект когерентного пленения населенности в спектре флюоресценции ионов стационарной ультрахолодной плазмы

Б. Б. Зеленер^{1,2}, А. А. Бобров¹, Е. В. Вильшанская¹, К. П. Галстян^{1,3},
С. А. Саакян¹ и В. А. Саутенков¹

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский государственный инженерно-физический институт (технический университет), Каширское шоссе, 31, Москва 115409, Россия

³ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-кт, 53, Москва 119333, Россия

E-mail: bobozel@mail.ru

Статья поступила в редакцию 26 ноября 2023 г.

Аннотация. В настоящей работе предложен метод диагностики параметров стационарной ультрахолодной плазмы Ca-40 с учетом эффекта когерентного пленения населенности. Получены экспериментальные спектры флюоресценции ионов, а также проведен теоретический анализ полученных резонансов на основе численного решения квантового кинетического уравнения для матрицы плотности. Получено хорошее согласие теории и эксперимента. <https://doi.org/10.33849/2023302>

1. ВВЕДЕНИЕ

Ультрахолодная плазма (УХП), впервые полученная в 1999 году [1], является отличным инструментом для экспериментального моделирования различных явлений, связанных с физикой низкотемпературной плазмы. Динамика обычной низкотемпературной плазмы высокой плотности имеет масштаб времени в диапазоне от аттосекунд до фемтосекунд. Это серьезно усложняет диагностику плазмы. Напротив, динамика УХП развивается во временном масштабе от пикосекунд до микросекунд. Анализ такого рода экспериментов позволил верифицировать многие теоретические модели. В том числе: теоретическое описание низкотемпературной плазмы с помощью уравнений Власова, теорию трехчастичной рекомбинации, численные расчеты с различными потенциалами взаимодействия и др. Более подробно об этих исследованиях можно прочитать в обзорах [2–4].

Важной особенностью УХП является большой параметр неидеальности, который определяется отношением средней потенциальной энергии частиц плазмы к их средней кинетической энергии. Аналитические оценки и численные расчеты показывают, что ионная компонента может иметь параметр неидеальности больше 2. Большой параметр неидеальности в УХП может приводить к формированию ближнего или даже дальнего порядка [5, 6]. Численное моделирование показывает, что эксперименты с ультрахолодной плазмой могут симулировать более горячую плазму с тем же параметром неидеальности [2, 7]. Кроме того, ультрахолодную плазму можно использовать в качестве источника ультрахолодных ионов для сканирующей ионной микроскопии [8]. Большинство исследований сосредоточено на УХП высокой плотности с относительно коротким временем жизни, которое обычно не превышает 100 мкс [1, 2]. Недавние эксперименты, связанные с лазерным охлаждением ионов [9] и магнитным удержанием УХП [10], позволили увеличить время жизни и параметр неидеальности ультрахолодной плазмы, однако время жизни такой плазмы оставалось ограниченным. Существуют также некоторые приложе-

ния, требующие изучения свойств сильнонеидеальной плазмы, время жизни которой неограниченно. Такая плазма образуется, например, в случае непрерывного введения в реальное время аэрозоля лития на границе плазмы в токамаках, приводящего к стабилизации термоядерной реакции [11]. Такая плазма существует и в астрофизических процессах, при переносе плазмы в магнитосфере Юпитера от своего спутника Ио [12], и в процессе формирования нейтральных атомов на ранних стадиях возникновения Вселенной.

В нашей недавней работе [13] впервые была получена стационарная ультрахолодная плазма (СУХП) при помощи непрерывного лазера и магнитооптической ловушки на основе атомов Ca-40. Появилась возможность использовать СУХП для симуляции различных процессов в более горячей неидеальной плазме. В результате стала актуальной проблема поиска и анализа методов диагностики этого нового физического объекта. Преимуществом плазмы, получаемой из атомов щелочноземельных металлов, является возможность детектирования ионов СУХП в оптическом диапазоне при помощи метода лазерно-индуцированной флюоресценции (ЛИФ). Анализ частотной характеристики спектра ЛИФ этого оптического перехода позволяет оценить многие параметры эксперимента, включая интенсивность лазерного излучения и скоростное распределение ионов СУХП, которое включает в себя температуру и скорость гидродинамического разлета.

Схема уровней иона Ca-40 имеет одно верхнее возбужденное состояние и два основных состояния (так называемая Λ -схема). В этой структуре уровень $3d^2D_{3/2}$ является метастабильным (см. рисунок 1). Естественная ширина перехода $3d^2D_{3/2}-4s^2S_{1/2}$ составляет $\Gamma_{31} = 16$ кГц, в то время как для оптических переходов $4s^2S_{1/2}-4p^2P_{1/2}$ и $3d^2D_{3/2}-4p^2P_{1/2}$ естественная ширина составляет $\Gamma_{21} = 21.5$ МГц и $\Gamma_{23} = 1.5$ МГц соответственно.

Данная трехуровневая структура может проявлять эффект когерентного пленения населенности (КПН) [14, 15]. При резонансном взаимодействии двух лазерных излучений с трехуровневыми квантовыми система-

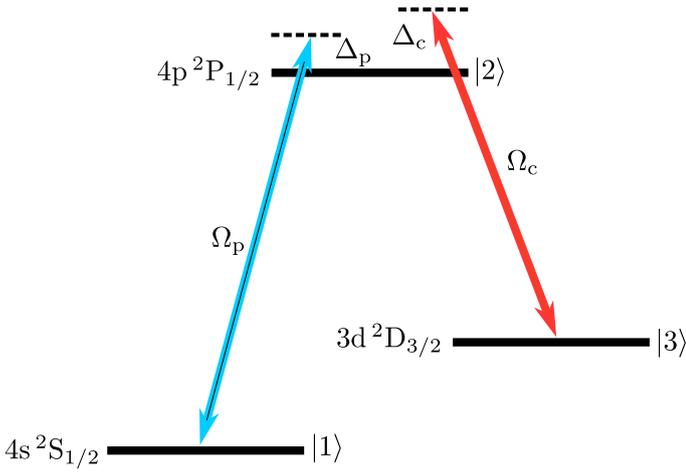


Рисунок 1. Энергетические уровни иона Ca-40, используемые для диагностики СУХП. Ω_p , Ω_c и Δ_p , Δ_c — частоты Раби и отстройки частоты лазеров для соответствующих переходов.

ми эффект КПП проявляется в захвате в когерентную суперпозицию основного и конечного состояний, в то время как промежуточное состояние остается незаселенным. В этих условиях поглощающая среда становится прозрачной для резонансного излучения и появляется провал в спектре флуоресценции резонансных частиц. В нашем случае глубина провала зависит от распределения скоростей ионов, а также от скорости ухода ионов из области детектирования. В настоящей работе были экспериментально получены спектры излучения СУХП для различных отстроек лазера накачки с длиной волны 866 нм. Далее был проведен теоретический анализ спектров излучения ионов Ca-40. Для этого было осуществлено моделирование спектров излучения ионов на основе численного решения квантового кинетического уравнения для матрицы плотности и получены оценки параметров СУХП по спектру флуоресценции ионов Ca-40.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Первоначально мы получаем газ холодных атомов Ca-40 при помощи магнитооптической ловушки и лазерного излучения с длиной волны 423 нм и 672 нм. Температура атомов в ловушке составляет около 3 мК. Далее мы создаем плазму при помощи непрерывного линейно-поляризованного лазера с длиной волны 390 нм, настроенного на порог ионизации атомов Ca-40. Более подробно с устройством установки по созданию СУХП можно ознакомиться в [13]. Для детектирования ионов плазмы Ca-40 в оптическом диапазоне методом ЛИФ мы используем два сонаправленных линейно-поляризованных лазера с длиной волны 397 нм и 866 нм и частотами Раби $\Omega_p = 52.8$ МГц и $\Omega_c = 26.4$ МГц для соответствующих переходов. Для разделения сигналов флуоресценции от ионов и атомов Ca-40 использовалась дифракционная решетка. После разделения сигналов каждый из них идет на свой фотоэлектронный умножитель.

На рисунке 2 представлены экспериментальные спектры ЛИФ-ионов Ca-40 при сканировании Δ_p около точного резонанса при четырех фиксированных

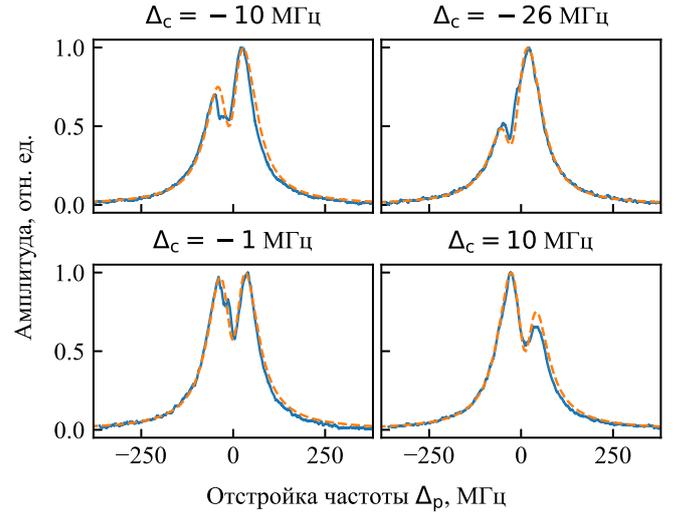


Рисунок 2. Спектр ЛИФ-ионов Ca-40 при сканировании Δ_p вблизи точного резонанса при различных отстройках Δ_c . Сплошная линия — экспериментальная кривая, пунктирная линия — результаты расчета.

отстройках Δ_c . Во всех спектрах наблюдается провал, вызванный эффектом КПП.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для теоретического анализа спектров излучения ионов Ca-40 воспользуемся формализмом матрицы плотности [16]. Учтем релаксацию с помощью уравнения Линдблада для эволюции матрицы плотности, которое имеет вид:

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] + \mathcal{L}, \quad (1)$$

где ρ — матрица плотности, H — гамильтониан системы, в нашем случае:

$$H = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 2\Delta_p - k_1 v & \Omega_c & 0 \\ \Omega_c & 0 & \Omega_p \\ 0 & \Omega_p & 2\Delta_c - k_2 v \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где для учета смещения спектра из-за эффекта Доплера мы вводим в гамильтониан скорость иона v с помощью членов $k_1 v$ и $k_2 v$, где $k_1 = 1/\lambda_1 = 2.52 \times 10^6 \text{ м}^{-1}$ и $k_2 = 1/\lambda_2 = 1.15 \times 10^6 \text{ м}^{-1}$ — модули волновых векторов с $\lambda_1 = 397$ нм и $\lambda_2 = 866$ нм. Одинаковый знак перед модулями волновых векторов в гамильтониане соответствует сонаправленным лазерным лучам.

$$\mathcal{L} = -\frac{1}{2} \sum_n [C_n^+ C_n \rho + \rho C_n^+ C_n - 2C_n \rho C_n^+], \quad (3)$$

где для оператора C_n в нашем случае:

$$\begin{aligned} C_{21} &= \sqrt{\Gamma_{21} + \Gamma_{\text{coh}}}|1\rangle\langle 2|, \\ C_{23} &= \sqrt{\Gamma_{23} + \Gamma_{\text{coh}}}|3\rangle\langle 2|, \\ C_{31} &= \sqrt{\Gamma_{31} + \Gamma_{\text{coh}}}|1\rangle\langle 3|, \\ C_{11} &= \sqrt{2\Gamma_{\text{coh}}}|1\rangle\langle 1|, \\ C_{22} &= \sqrt{2\Gamma_{\text{coh}}}|2\rangle\langle 2|, \\ C_{33} &= \sqrt{2\Gamma_{\text{coh}}}|3\rangle\langle 3|, \end{aligned} \quad (4)$$

где Γ_{coh} — время распада когерентности состояний, связанное с уходом ионов из области детектирования, а также с влиянием магнитного поля и взаимодействия частиц.

С помощью данной теоретической модели возможно оценить скоростное распределение ионов СУХП. Наблюдаемый сигнал флюоресценции ионов пропорционален заселенности возбужденного состояния $4p^2P_{1/2}$. В нашей модели вероятность нахождения иона в этом состоянии определяется величиной диагонального элемента ρ_{22} . Для учета влияния движения ионов необходимо усреднить решения уравнения на матрицу плотности по скоростному распределению ионов. Поскольку мы не знаем точную форму скоростного распределения ионов, для оценки мы выбираем распределение скоростей по Гауссу:

$$\rho_{22}(\Delta_p) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{22}(\Delta_p, v) \frac{1}{\sqrt{\pi}v_{\text{th}}} e^{-v^2/v_{\text{th}}^2} dv, \quad (5)$$

где характерная тепловая скорость v_{th} выражается через эффективную температуру ионов T следующим образом:

$$v_{\text{th}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}, \quad (6)$$

где k_B — постоянная Больцмана, а m — масса иона Са-40.

Для расчета использовалась библиотека Quantum Toolbox in Python (QuTiP) [17]. Поскольку в нашем случае мы исследовали СУХП, т.е. стационарный случай, и, следовательно $\dot{\rho} = 0$, для расчета используется встроенная функция QuTiP—steadystate. На рисунке 2 представлены результаты теоретического моделирования спектров ЛИФ-ионов Са-40 (пунктирные кривые). Для лучшего соответствия теории и эксперимента в расчете были использованы $T = 0.2$ К и $\Gamma_{\text{coh}} = 0.15$ МГц. Надо отметить, что в эксперименте распределение ионов по скоростям не соответствует гауссову распределению, поскольку это распределение помимо температуры включает в себя еще гидродинамический разлет ионов. Для более детального анализа экспериментальных данных требуется провести расчет СУХП методом молекулярной динамики для получения реального распределения ионов по скоростям. Однако проведенный в данной работе расчет очень хорошо совпадает с экспериментом, что говорит о хорошем качественном анализе распределения скоростей. Еще одним подтверждением справедливости наших оценок скоростей ионов и времени декогерентизации системы может служить сравнение расчета для сонаправленных и встречных лазерных лучей с длиной волны 397 нм и 866 нм. Для встречных лазерных лучей в гамильтониане нужно заменить знак перед $k_2 v$ на противоположный при $T = 0.2$ К. Результаты сравнения этих двух расчетов представлены на рисунке 3. Также на рисунке представлены результаты расчета в случае сонаправленных лучей при $T = 0.1$ К и $T = 1$ К.

Из рисунка видно отсутствие провала в спектре ЛИФ за счет эффекта КПН в случае встречных лазерных лучей, этот результат также подтверждается экспериментальными данными (см. спектр на рисунке 1(с) в работе [13]). На рисунке 3 также видно, что при малых

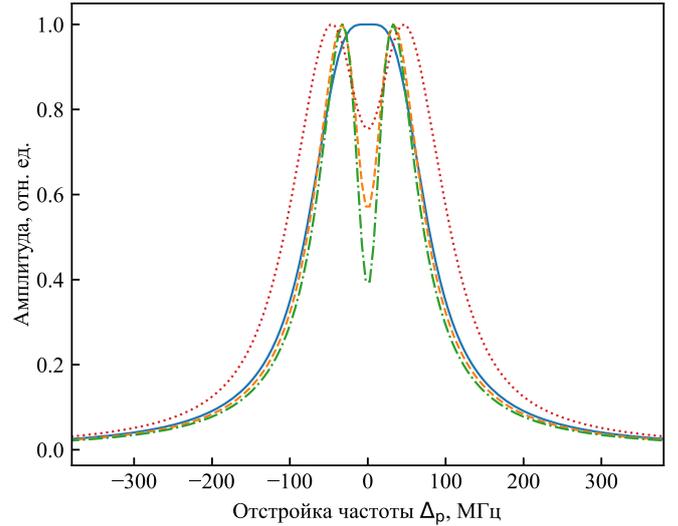


Рисунок 3. Расчет спектра ЛИФ-ионов Са-40 при сканировании Δ_p вблизи точного резонанса при отстройке $\Delta_c = 0$. Сплошная линия — встречные пучки лазеров при $T = 0.2$ К, штрих-пунктирная, штриховая и пунктирная линия — сонаправленные пучки лазеров при $T = 0.1$ К, $T = 0.2$ К и $T = 1$ К соответственно.

температурах ширина всего резонанса практически не меняется, в то время как глубина провала в центре спектра меняется резко. В таком случае крылья спектра имеют форму распределения Лоренца, а ширина спектра зависит только от интенсивности лазерного излучения. При $T = 1$ К спектр начинает уширяться в основном за счет скоростного распределения ионов и крылья спектра меняют свою форму на распределение Фойгта.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен метод диагностики параметров СУХП Са-40 с учетом эффекта КПН. Получены экспериментальные спектры ЛИФ-ионов СУХП при разных отстройках Δ_c , а также проведен теоретический расчет полученных резонансов на основе численного решения квантового кинетического уравнения для матрицы плотности. Получено хорошее согласие теории и эксперимента. На основе расчетов проведен качественный анализ скоростного распределения ионов и скорости декогерентизации СУХП. Главным результатом работы является отсутствие влияния скоростного распределения ионов на ширину спектра ЛИФ. Основной вклад в уширение спектра ЛИФ-ионов СУХП дает интенсивность лазерного излучения. Скоростное распределение ионов влияет только на глубину провала в спектре ЛИФ, связанного с эффектом КПН. Для более детального анализа экспериментальных данных требуется расчет скоростного распределения ионов СУХП методом молекулярной динамики с учетом квадрупольного магнитного поля, присутствующего в нашем эксперименте.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-01129-23-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Killian T C, Kulin S, Bergeson S D, Orozco L A, Orzel C and Rolston S L 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4776–79
2. Bergeson S D, Baalrud S D, Ellison C L, Grant E, Graziani F R, Killian T C, Murillo M S, Roberts J L and Stanton L G 2019 *Physics of Plasmas* **26** 100501
3. Killian T C 2007 *Science* **316** 705–08
4. Lyon M and Rolston S L 2017 *Rep. Prog. Phys.* **80** 017001
5. Bonitz M, Zelener B B, Zelener B V, Manykin E A, Filinov V S and Fortov V E 2004 *J. Exp. Theor. Phys.* **98** 719–27
6. Pohl T, Pattard T and Rost J M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 155003
7. Bobrov A A, Bunkov A M, Bronin S Y, Klyarfeld A B, Zelener B B and Zelener B V 2019 *Physics of Plasmas* **26** 082102
8. Jacob G, Groot-Berning K, Wolf S, Ulm S, Couturier L, Dawkins S T, Poschinger U G, Schmidt-Kaler F and Singer K 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 043001
9. Langin T K, Gorman G M and Killian T C 2019 *Science* **363** 61–4
10. Gorman G, Warrens M, Bradshaw S and Killian T 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 085002
11. Hu J *et al* 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 055001
12. Pontius D H, Hill T W and Rassbach M E 1986 *Geophys. Res. Lett.* **13** 1097–100
13. Zelener B B, Vilshanskaya E V, Morozov N V, Saakyan S A, Bobrov A A and Zelener B V 2022 Steady-State Ultracold Plasma arXiv:2212.04389 [physics.plasm-ph]
14. Gray H, Whitley R and Stroud C 1978 *Optics letters* **3** 218–20
15. Dubost B, Dubessy R, Szymanski B, Guibal S, Likforman J P and Guidoni L 2014 *Phys. Rev. A* **89** 032504
16. Stenholm S 2012 *Foundations of laser spectroscopy* (Courier Corporation)
17. Johansson J R, Nation P D and Nori F 2012 *Computer Physics Communications* **183** 1760–72

Вязкость растворителей по данным модели OPLS-AA

М. А. Орехов

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: mo2411@mail.ru

Статья поступила в редакцию 7 ноября 2023 г.

Аннотация. Рассмотрены значения вязкости, полученные с использованием метода молекулярной динамики с межатомным потенциалом OPLS-AA. Показано, что отклонение вязкости в модели OPLS-AA от экспериментальных данных для стандартных растворителей существенно меньше отличия значений вязкости между наименее вязкими и наиболее вязкими растворителями. Однако, существенные отклонения возможны для молекул, отличающихся от выборки, на которой параметризован потенциал, и молекул, экспериментальные данные для которых получены вблизи температуры плавления. Это приводит к завышению вязкости на несколько порядков и может быть связано с некорректным описанием температуры стеклования этих молекул. Кроме того, показано, что расчеты вязкости могут быть с хорошей точностью проведены с применением формулы Стокса–Эйнштейна. <https://doi.org/10.33849/2023303>

1. ВВЕДЕНИЕ

Вязкость органических жидкостей, включая растворители, является для них одной из нескольких определяющих характеристик [1]. Вязкость определяет гидродинамические процессы, процессы диффузии. Наряду с эффективностью растворения и электрохимической устойчивостью, низкая вязкость раствора входит в число требований для растворителей в литий-ионных аккумуляторах нового поколения [1]. Это особенно актуально при низких температурах, когда вязкость может существенно увеличиваться [2, 3].

Вычисление вязкости методом молекулярной динамики сталкивается с двумя основными проблемами: проблема сходимости расчета и проблема точности потенциала межатомного взаимодействия. Проблема сходимости во многом решена, благодаря разработке и внедрению метода *time decomposition* [4, 5] и метода *D-based* [6, 7]. Метод *time decomposition* позволяет добиться сходимости интегралов в методе Грина–Кубо для вязкости. Метод *D-based* сводит задачу вычисления вязкости к вычислению коэффициентов диффузии для расчетных ячеек нескольких размеров. При этом не происходит снижение точности и общности расчета, так как метод *D-based* не использует никаких приближенных моделей. С применением же метода на основе формулы Стокса–Эйнштейна можно получить менее точную, но и менее затратную по вычислительным ресурсам оценку вязкости жидкости.

С другой стороны, имеются проблемы с точностью потенциалов межатомного взаимодействия. Разработано большое количество различных потенциалов для органических жидкостей, включая потенциалы типа *class 2* [8], и машинно-обучаемые потенциалы [9–11]. Они позволяют существенно улучшить описание межатомного взаимодействия в жидкости и добиться лучшего согласия с экспериментом. В частности, это актуально для жидкостей под высоким давлением [12] и концентрированных растворов солей [10].

Однако, наиболее часто используемыми остаются потенциалы, имеющие классическую функциональную форму. Одним из наиболее популярных межатомных потенциалов такого вида является потенциал OPLS-AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations) [13]. Расчеты с такими потенциалами могут быть эффектив-

но автоматизированы в силу наличия автоматических генераторов входных файлов для молекулярно-динамических кодов. К таким генераторам относятся, например *LigParGen* (Ligand parameter generator) [14] для потенциала OPLS и *Automated topology builder* [15] для потенциала GROMOS54A7. Исследования вязкости для однокомпонентных и многокомпонентных жидкостей с использованием потенциала OPLS активно ведутся, однако обычно исследователи фокусируются на конкретной молекуле. В частности, с использованием потенциала OPLS проведены исследования водных растворов полисахаридов [5], диоксиана [16], углеводов [7]. В каждой из данных работ рассмотрена или одна молекула, или несколько молекул из одного класса молекул. В целом, исследования вязкости не покрывают существенного числа молекул.

В данной работе мы провели исследование группы растворителей из разных классов (неполярные; полярные на основе кислорода; полярные, содержащие азот) и определили точность модели потенциала межатомного взаимодействия OPLS в предсказании их вязкости. Работа выполнена с использованием *D-based* метода вычисления вязкости. Это позволяет понизить вычислительную сложность задачи. Кроме того, использование подходов на основе коэффициента диффузии позволяет оценить применимость этих методов.

В разделе “Метод расчета” описаны детали молекулярно-динамического моделирования и вычисления вязкости методом *D-based*. В разделе “Верификация вычислительного метода” приведено сравнение полученных значений вязкости воды и пентана с расчетными значениями в других работах. Это позволяет говорить о корректности расчетов. В разделе “Результаты расчетов” приведены результаты расчетов и сравнение с экспериментом.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Для расчетов использовался метод классической молекулярной динамики. Расчеты выполнены с использованием программного пакета LAMMPS [17]. Для описания межатомного взаимодействия использовались потенциалы OPLS-AA [13]. Входные файлы для LAMMPS созданы с использованием *LigParGen* [14]. Частичные заряды на атомах молекул генерировались с исполь-

зованием метода 1.14*СМ1А [14]. Получены результаты для следующих молекул: пропиленкарбонат, этиленкарбонат, диметилсульфоксид, тетрагидрофуран, циклопентан, пентан, 1,2-пропандиамин, N-метилацетамид и N-метилформамид.

Вычисления проводились с использованием D-based метода. Он основан на соотношении [18, 19]

$$D_{\infty} = D_L - \varepsilon kT / \pi \eta L, \quad (1)$$

где D_{∞} — коэффициент диффузии в системе бесконечного размера, D_L — коэффициент диффузии в расчетной ячейке размера L с периодическими граничными условиями, $\varepsilon = 2.83$ — числовая константа, k — постоянная Больцмана, T — температура, η — сдвиговая вязкость. Для получения значения η производится вычисление коэффициента диффузии при двух различных значениях L . Данные значения соответствуют числу частиц в системе 125 и 1000 при заданном давлении в 1 атмосферу. Соотношение (1) с хорошей точностью выполняется для числа частиц вплоть до 64 [18, 20]. Это следует, в том числе, из анализа нелинейных поправок к формуле (1) при малом размере системы [18, 20]. Дополнительные расчеты с другим числом частиц были проведены для SPC/E (extended simple point charge model) [21] воды, для подтверждения выполнения зависимости (1) в проводимом моделировании.

Коэффициент диффузии определяется по формуле Эйнштейна

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt, \quad (2)$$

где $\langle r^2 \rangle$ — среднеквадратичное смещение центра масс молекул за время t , D — коэффициент диффузии.

Кроме D-based метода, погрешность которого связана только с неточностью определения коэффициентов диффузии в молекулярной динамике, использовался приближенный метод на основе формулы Стокса–Эйнштейна

$$\eta = kT / CDR, \quad (3)$$

где $C = 6\pi$ — числовая константа, D — коэффициент диффузии, R — радиус молекулы. Использовалось следующее определение радиуса молекулы

$$R^2 = \sum_{i=1}^N (r_i - r_c)^2 / N, \quad (4)$$

где r_c — среднее значение радиус-векторов атомов молекулы (центр молекулы), r_i — радиус-вектор i -го атома молекулы, N — число атомов молекулы. Таким образом радиус молекулы вычислялся как среднеквадратичное отклонение атомов молекулы от ее центра. r_c определяется соотношением

$$r_c = \sum_{i=1}^N r_i / N. \quad (5)$$

Данное определение отличается от часто используемого в качестве радиуса молекул параметра — радиуса гирации. В радиусе гирации также учитывается масса атомов молекулы.

Таблица 1. Вязкость воды и пентана.

Молекула	η (мПа·с)	η в других работах (мПа·с)
Вода (SPC/E)	0.6	0.7 [22]
Пентан (OPLS-AA)	0.2	0.22 [7]

Температура системы выбиралась в соответствии с температурой в доступных экспериментах. В большинстве случаев она составляла 298 К. Давление 1 бар. Шаг численного интегрирования 1 фс. Молекулы добавлялись в расчетную ячейку в узлах кубической решетки. Проводился вывод системы на равновесие в расчете с применением термостата и баростата.

3. ВЕРИФИКАЦИЯ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО МЕТОДА

Для проверки корректности результатов проведения верификация вычислительного метода. Для этого проведено сравнение вычисленных значений вязкости с вязкостью систем, для которых известна вязкость в соответствующих моделях. Рассмотрены две системы: SPC/E вода и пентан с потенциалом OPLS-AA.

Зависимость коэффициента диффузии от обратного размера ячейки моделирования в воде приведена на рисунке 1. Данная зависимость хорошо аппроксимируется прямой линией. Это подтверждает корректность проводимых расчетов. Наклон данной зависимости определяет вязкость жидкости, согласно уравнению (1).

Сравнение с результатами расчетов в других работах, а не с экспериментальными данными, позволяет исключить ошибку, связанную с неточностью потенциала межатомного взаимодействия и проанализировать возможные ошибки, связанные с методом расчета вязкости. Результаты сравнения с расчетными данными приведены в таблице 1. Наблюдается хорошее согласие полученных данных с литературными данными. Отметим, что вычисления для пентана проведены при плотности $\rho = 0.601$ г/см³, которая не соответствует давлению в 1 атмосферу в рамках модели OPLS-AA.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Результаты расчетов с применением D-based метода приведены на рисунке 2. Наблюдается достаточно хорошее согласие расчетных результатов с экспериментальными данными [23] для всех растворителей кроме 1,2-пропандиамина. Отметим, что наблюдаемый разброс существенно меньше общего диапазона вязкостей растворителей. Вязкость рассмотренных жидкостей меняется в диапазоне от 0.4 мПа·с у неполярного циклопентана до 2–3 мПа·с у пропиленкарбоната. Наиболее важной задачей является именно разделение растворителей высокой и низкой вязкости. Таким образом, модель OPLS является достаточно точной для описания вязкости в стандартных растворителях.

Наиболее существенное отклонение наблюдается для 1,2-пропандиамина. Амины как класс не рассмотрены при оригинальной параметризации OPLS. Это мо-

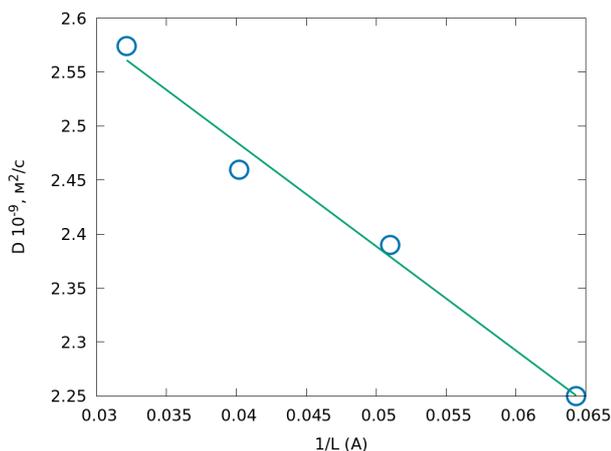


Рисунок 1. Зависимость коэффициента диффузии SPC/E модели воды от $1/L$, где L — размер ячейки молекулярно-динамического моделирования. Прямой показана аппроксимация с использованием соотношения (1). Минимальное число частиц $N = 125$, максимальное число частиц $N = 1000$. Хорошая аппроксимация точек прямой подтверждает применимость соотношения (1) вплоть до $N = 125$ частиц.

жет быть причиной отклонения расчетов от экспериментального значения для пропандиамина.

На рисунке 2 не показаны две молекулы, для которых были получены результаты: N-метилацетамид и N-метилформамид. Для данных молекул и D-based метод и метод на основе соотношения Стокса–Эйнштейна предсказывает значения вязкости более 50 мПа·с. При этом экспериментальные значения вязкости составляют 3.3 мПа·с и 1.7 мПа·с соответственно. Таким образом, данные жидкости в модели OPLS ведут себя как избыточно вязкие. Это можно объяснить тем, что температура плавления N-метилацетамида 28 °C, что всего на 5 °C ниже, чем температура, при которой получены экспериментальные данные по вязкости. Таким образом, завышение вязкости моделью OPLS может быть связано с близостью температуры фазового перехода и некорректным описанием стеклования жидкости. Отметим также, что мы не рассматриваем влияние солей на вязкости раствора, которое может достаточно плохо описываться моделью OPLS.

Помимо точного D-based метода был рассмотрен метод на основе формулы Стокса–Эйнштейна. Данный метод позволяет использовать существенно более короткие молекулярно-динамические траектории, однако является приближенным. Однако, как видно из рисунка 3, погрешность, связанная с приближенным характером данного метода, является малой по сравнению с диапазоном вязкости растворителей. Таким образом, возможно применение данного метода для расчета вязкости растворителей.

Отметим, что в формуле Стокса–Эйнштейна возможно значение множителя C , отличное от 6π . В общем случае, значение множителя лежит в диапазоне от 4π до 6π . Изменение множителя с 6π на 4π соответствует погрешности в 50%. Однако, наблюдаемые отклонения существенно меньше этой величины.

Применение различных определений радиуса молекулы (среднего радиуса из формулы (4) и радиуса гирации) показывает, что точность расчетов с использо-

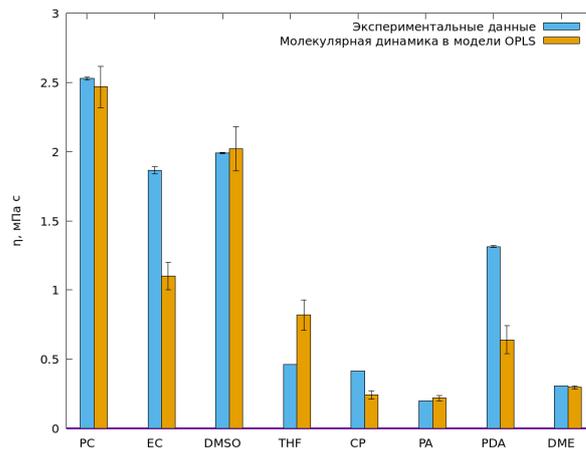


Рисунок 2. Сравнение расчетных (с применением D-based метода) и экспериментальных значений вязкости молекул. Приведены данные для следующих молекул: PC — пропиленкарбонат, EC — этиленкарбонат, DMSO — диметилсульфоксид, THF — тетрагидрофуран, CP — циклопентан, PA — пентан, PDA — 1,2-пропандиамин, DME — диметоксиметан.

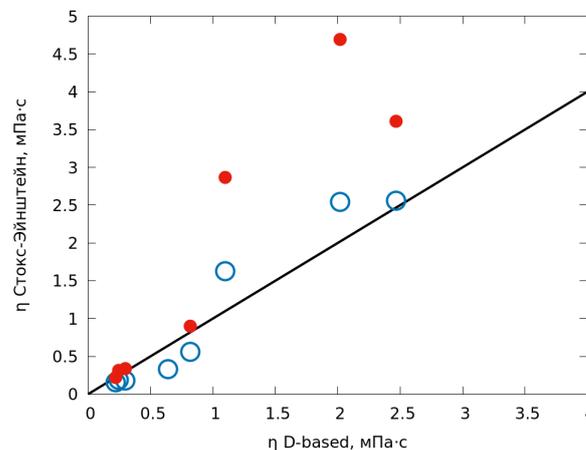


Рисунок 3. Сравнение полученных с применением формулы Стокса–Эйнштейна и D-based метода значений вязкости молекул. Синие открытые круги соответствуют формуле Стокса–Эйнштейна со средним радиусом молекулы, полученным по формуле (4). Красные круги соответствуют формуле Стокса–Эйнштейна с радиусом гирации молекулы. Диагональная линия соответствует идеальному совпадению методов расчета коэффициента диффузии. Отклонение от этой линии соответствует расхождению методов.

ванием радиуса гирации ниже, чем с использованием среднего радиуса. Отклонения наблюдаются для молекул с атомами кислорода и серы, локализованными в одной из частей молекулы. Это приводит к снижению радиуса молекулы и завышению вязкости. Данный эффект менее выражен для углеводов.

5. ВЫВОДЫ

Показано, что потенциал OPLS является достаточно точным для предсказания вязкости стандартных растворителей (DME, EC, PC, DMSO, THF, CP, PA, PDA, NMA, NMF). Существенные отклонения наблюдаются для растворителей вблизи точки плавления, и для растворителей, не рассмотренных при разработке парамет-

ров модели OPLS. В частности, плохое согласие с экспериментом получено для N-метилацетамида, температура плавления которого всего на 5 °C ниже, чем температура, при которой получены экспериментальные данные по вязкости. Важным аспектом также является то, что вязкости не используются при параметризации данного потенциала.

Кроме того, показано, что расчеты могут проводиться с использованием формулы Стокса–Эйнштейна, что снижает вычислительную сложность моделирования. Диапазон вязкостей растворителей от 0.2 мПа·с до 3 мПа·с. При этом отклонение предсказаний модели OPLS от экспериментальных данных составляет около 0.5 мПа·с. Таким образом, хотя погрешность вязкости для некоторых жидкостей может составлять до 100%, в целом возможно достаточно точно определить — является ли вязкость растворителя высокой.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (Государственное задание № 075-01129-23-00). Расчеты были проведены с использованием ресурсов Суперкомпьютерного центра ОИВТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flamme B, Rodriguez Garcia G, Weil M, Haddad M, Phansavath P, Ratovelomanana-Vidal V and Chagnes A 2017 *Green Chemistry* **19** 1828–1849
2. Xu J *et al* 2023 *Nature* **614** 694
3. Zhiyi Gao, Zongjing Lu, Yining Zhang, Jing Xia, Xuejing Zhang, Chao Sun, Yijun Yang, Yong Xu, Ke Wang, Xi Wang J Y 2022 *Chemical Engineering Science* **254** 117633
4. Zhang Y, Otani A and Maginn E J 2015 *Journal of Chemical Theory and Computation* **11** 3537–3546
5. Deshchenya V I, Kondratyuk N D, Lankin A V and Norman G E 2022 *Journal of Molecular Liquids* **367** 120456
6. Jamali S H, Hartkamp R, Bardas C, Söhl J, Vlucht T J H and Moulto O A 2018 *J. Chem. Theory Comput.* **14** 5959–5968
7. Kondratyuk N D and Orekhov M A 2020 *Journal of Physics: Conference Series* **1556**
8. Hwang M J, Stockfisch T P and Hagler A T 1994 *Journal of the American Chemical Society* **116** 2515–2525
9. Kondratyuk N, Ryltsev R, Ankudinov V and Chtchelkatchev N 2023 *J Mol Liq* **380** 121751
10. Dajnowicz S, Agarwal G, Stevenson J M, Jacobson L D, Ramezanghorbani F, Leswing K, Friesner R A, Halls M D and Abel R 2022 *Journal of Physical Chemistry B* **126** 6271–6280
11. Jacobson L D, Stevenson J M, Ramezanghorbani F, Ghoreishi D, Leswing K, Harder E D and Abel R 2022 *Journal of Chemical Theory and Computation* **18** 2354–2366
12. Kondratyuk N D and Pisarev V V 2021 *Fluid Phase Equilibria* **544-545** 113100
13. Jorgensen W L, Maxwell D S and Tirado-Rives J 1996 *Journal of the American Chemical Society* **118** 11225–11236
14. Dodda L S, De Vaca I C, Tirado-Rives J and Jorgensen W L 2017 *Nucleic Acids Research* **45** W331–W336
15. Malde A K, Zuo L, Breeze M, Stroet M, Poger D, Nair P C, Oostenbrink C and Mark A E 2011 *J. Chem. Theory Comput.* **7** 4026–4037
16. Bakulin I, Kondratyuk N, Lankin A and Norman G 2021 *J. Chem. Phys.* **155** 154501
17. Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
18. Yeh I C and Gerhard Hummer 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 15873
19. Moulto O A, Zhang Y, Tsimpanogiannis I N, Economou I G and Maginn E J 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 074109
20. Orekhov M A 2021 *Journal of Molecular Liquids* **322** 114554
21. Smith P E and van Gunsteren W F 1993 *Chemical Physics Letters* **215** 315–318
22. González M A and Abascal J L 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 096101
23. Landolt H and Bornstein R 2013 *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Springer)

Моделирование внутреннего тепловыделения в замкнутом объеме жидкости

Н. Ю. Пятницкая^{1,2}, Д. А. Бердюгин², И. А. Беляев¹ и Е. А. Белавина^{2,1}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский энергетический институт (технический университет), Красноказарменная ул., 14, Москва 111250, Россия

E-mail: PyatnitskayaNYu@gmail.com

Статья поступила в редакцию 22 ноября 2023 г.

Аннотация. В работе представлено численное моделирование свободной конвекции имитатора расплава соли в замкнутом объеме под действием внутренних источников тепловыделения. Свободная конвекция реализуется в кубической ячейке со стороной 0.3 м в системе Comsol Multiphysics, верхняя сторона которой находится при постоянной температуре. Безразмерные коэффициенты теплоотдачи после стабилизации процесса тепловыделения сравниваются с зависимостями, полученными на основе экспериментальных данных для разных режимов свободной конвекции: ламинарной и турбулентной. В качестве рабочей среды используется 10-процентный водный раствор КОН как удобный имитатор расплава соли для экспериментальных работ, запланированных на следующие этапы исследования. <https://doi.org/10.33849/2023304>

1. ВВЕДЕНИЕ

Концепции энергетического реактора на расплавах солей и твердотопливного теплового реактора возникли практически в течение одного десятилетия: 1942 год — твердотопливный реактор CP-1, проработавший около 2 месяцев; 1954 год — первый жидкосольевой реактор ARE, который проработал 9 дней [1]. Экономическая целесообразность, оформленные решения из военной сферы и практически неисчерпаемые ресурсы на тот момент привели к тому, что развивать твердотопливное направление оказалось намного проще.

Однако, не все оставили жидкосольевые разработки, и в 1960-х годах Окриджская национальная лаборатория продолжила развивать свое направление и после ARE ввела в эксплуатацию реактор MSRE тепловой мощностью 7.4 МВт. Топливом служил раствор фторидов урана и тория (UF_4 и ThF_4) в расплаве соли $2LiF-BeF_4$ с тепловым спектром нейтронов [2]. В качестве основы для топлива использовался изотоп урана U-233, которого в природе нет — его получают из Th-232 при облучении нейтронами. Реактор отработал пять лет, затем его остановили в 1976 в пользу гораздо более успешных (и в чем-то более простых) быстрых реакторов с натриевым теплоносителем. Считается, что основная причина такого решения вызвана невозможностью развивать такой тип реакторов из-за проблем с коррозией, т.к. расплавы солей (фториды Li, Be, Na, K, F и т.д.) являются достаточно химически активной и токсичной средой [3]. Работа не была проделана впустую: реактор проработал без изменения конструкции и подтвердил возможность корректировки состава ядерного топлива без остановки реактора с непрерывным удалением продуктов деления, т.е. ядерный топливный цикл возможно замкнуть в самом реакторе.

С развитием технологий проблемы коррозии отходят на второй план и интерес к реакторам такого типа сейчас активно возрастает. Соответственно, возрастает и интерес к теплофизическим аспектам течения расплава соли в условиях активной зоны. Влияние объемного тепловыделения в таких задачах оценивается даже

выше в сравнении с бланкетом ИТЭР (Международный экспериментальный термоядерный реактор).

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

При наличии источников объемного тепловыделения, которые встречаются в ядерных, химических и других видах энергетических установок, возникает градиент температуры, порождающий вторичные течения в ламинарных и турбулентных потоках. Этим обосновывается необходимость изучения свободной и смешанной конвекции с внутренними источниками тепла.

Численному исследованию свободной конвекции в замкнутом объеме при влиянии внутренних источников посвящено уже немало работ, внимание которым будет уделено дальше.

На рисунке 1 представлена геометрия решаемой задачи. Изучается свободная конвекция с равномерным объемным тепловыделением в кубической ячейке с характерным размером $H = 0.3$ м. Рабочая жидкость — это водный раствор гидроксида калия, который, в том числе, является имитатором расплава соли.

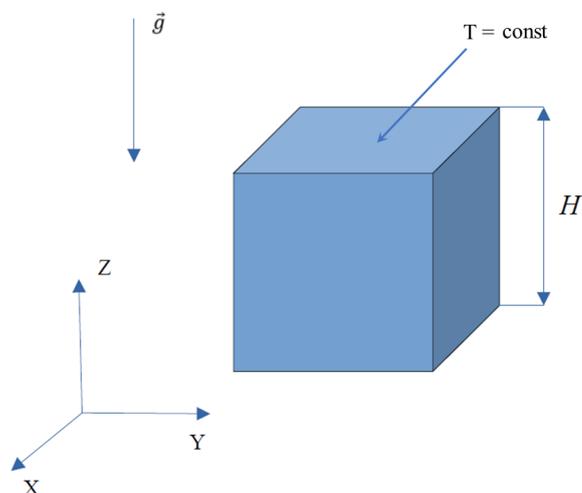


Рисунок 1. Геометрия расчетной области.

COMSOL Multiphysics [4] — это интерактивная среда для моделирования и расчетов большинства научных и инженерных задач, основанных на дифференциальных уравнениях в частных производных (PDE). В основе программного обеспечения лежит метод конечных элементов (МКЭ) — численный метод решения уравнений сохранения. В нашей задаче решается система уравнений для нестационарного случая конвективного теплообмена с внутренним тепловыделением без учета вязкой диссипации в уравнении энергии.

Уравнение неразрывности:

$$\nabla u = 0. \quad (1)$$

Уравнения сохранения импульса:

$$\rho_0 \left(\frac{\delta u}{\delta t} + u \cdot \nabla u \right) = -\nabla P + \nabla \cdot (\mu(\nabla u + (\nabla u)^T)) - (\rho - \rho_0)g. \quad (2)$$

Уравнение сохранения энергии:

$$\rho C_p \frac{\delta T}{\delta t} + \rho C_p u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + q_v. \quad (3)$$

Уравнения решаются с учетом следующих граничных условий: одна стенка охлаждается (при $Z = H, T_c = const$), остальные стенки теплоизолированы $q_c = -\lambda \frac{\delta T}{\delta n} = 0$. Математическое описание учитывает несколько допущений: используется приближение Буссинеска, не учитывается вязкая диссипация. В вышеприведенных формулах q_c — тепловой поток от стенки (Вт/м²), q_v — тепловыделение в объеме (Вт/м³), ρ — плотность (кг/м³), λ — теплопроводность Вт/м·К, C_p — теплоемкость (Дж/кг·К), μ — динамическая вязкость (Па·с). Переменность свойств учитывается в зависимости вышеприведенных величин от температуры, которые можно подобрать из библиотеки свойств Comsol. В нашем случае использовались свойства из работы [5].

Для определения режима свободной конвекции с наличием объемного тепловыделения был введен определяющий параметр число Рэлея в виде:

$$Ra = \frac{g\beta\Phi H^5}{2a^2\nu} = \frac{g\beta q_v H^5}{2\lambda}, \quad (4)$$

где $g = 9,81 \text{ м}^2/\text{с}$ — ускорение свободного падения; β — коэффициент объемного расширения, 1/К; $\Phi = \frac{q_v}{\rho C_p}$ — объемная теплопроизводительность; H — характерный размер области, м; a — коэффициент температуропроводности, м²/с; ν — кинематический коэффициент вязкости, м²/с.

При ламинарном режиме значения данного параметра ограничены числами Рэлея $Ra \leq 10^{12}$. Дабы убедиться в этом, были проведены расчеты в ячейке со значениями q_v такими, которые соответствуют ламинарному режиму, используя модули Laminar Flow и Turbulent Flow [4] с использованием Realizable $k - \epsilon$ [6] модели турбулентности.

Для того чтобы убедиться в том, что теплообмен стабилизировался, был проведен расчет безразмерной температуры для разных промежутков времени в сечении $Y = 0.15 \text{ м}$. В расчете была использована формула (5), аналогичная формуле из диссертации

Генина Л.Г. [7] на соискание степени кандидата технических наук:

$$\Theta = \frac{1}{\Delta T} = \frac{q_v(H/2)^2}{\lambda(\bar{T}_l - T_c)} \quad (5)$$

где T_c — температура стенки верхней грани в ячейке, К; \bar{T}_l — среднemasсовая температура жидкости в ячейке, К.

Формула по структуре похожа на коэффициент теплоотдачи — безразмерный перепад температуры, однако она скорее является неким оценочным критерием, отражающим стабилизацию процесса, и непосредственно влияющим на время расчета. Со временем ее можно будет модифицировать и на ее основе получить зависимость максимального перегрева с ростом внутренней мощности. Также стоит отметить, что обычно характерным геометрическим масштабом в таких задачах служит половина высоты рассматриваемой области. Графическая интерпретация для расчетов, где использовались расчетные модули Turbulent Flow и Laminar Flow, представлена на рисунке 2. Нестационарная задача ре-

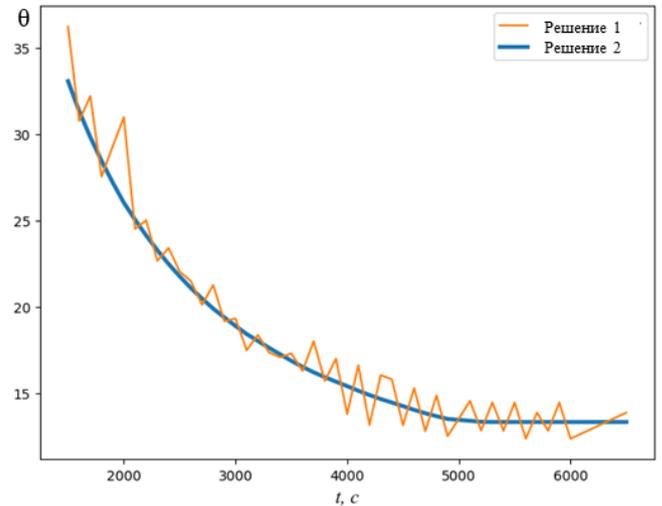


Рисунок 2. Зависимости безразмерной температуры от времени для $Ra = 10^{12}$, оценка применимости модуля Laminar Flow (решение 2) и Turbulent Flow (решение 1).

шалась в течение 6000 секунд, для каждого временного шага проводилась оценка по формуле 5. Решение 1, проведенное с использованием модели турбулентности и ламинарное решение 2 совпали между собой с точностью до 5%. Таким образом, для чисел $Ra \leq 10^{12}$ можно использовать ламинарный модуль Comsol.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОЛЕЙ СКОРОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Для визуализации процесса объемного тепловыделения в неподвижном объеме жидкости представлен турбулентный режим для числа Рэлея $Ra = 10^{13}$. Решается нестационарная задача в течение 5000 секунд. На рисунке 3 представлены поля скорости и температуры для разных моментов времени.

Множество построенных графиков демонстрирует появление локальных вихревых потоков, а также наличие неоднородностей температуры в различных об-

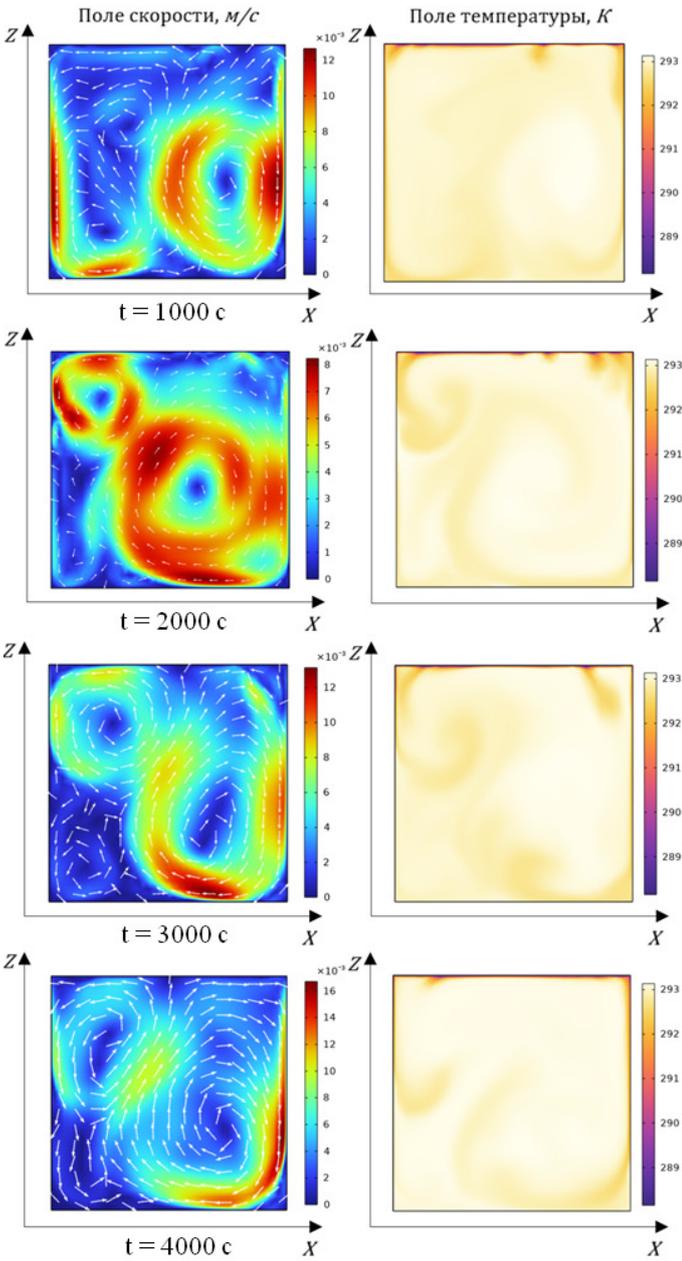


Рисунок 3. Поля скорости и температуры для разных моментов времени в центральном сечении куба $Y = 0.15$ м.

ластях ячейки, что характерно для задач с неустойчивой стратификацией поля плотности. Поскольку режим свободной конвекции является турбулентным, явной закономерности вихревых структур не наблюдается.

Реализованная расчетная модель является базисом для численного исследования с разными граничными условиями и для валидации будущего экспериментального исследования в более сложных постановках (в присутствии магнитного поля, внешнего теплового потока, с вынужденной конвекцией и т.д.). В подобных задачах могут образовываться различные вторичные течения, которые при взаимодействии сил различной природы создают периодические структуры в потоке.

4. СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ С ИЗВЕСТНЫМИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ЗАВИСИМОСТЯМИ

В качестве подтверждения корректности работы численной модели и, в частности, выбранной модели турбулентности для режимов с высокими числами Рэля, был проведен краткий обзор литературы в области экспериментальных исследований. Далее приведены наиболее интересные для нас, с точки зрения сравнения, работы.

В статье 1975 года Kulacki F. и Nagle M. [8] описали теплообмен для задачи о свободной конвекции с объемным тепловыделением в квадратной камере и ввели расчетную формулу критерия Нуссельта (6), которая была использована для обработки данных, полученных в ходе расчета:

$$Nu = \frac{\Phi H^2}{a\Delta T} = \frac{q_v H^2}{\lambda\Delta T}. \quad (6)$$

Kulacki F. и Emara A. [9] на основе теоретических и экспериментальных исследований определили зависимость Nu как функции Ra 7 для ламинарного режима при $Ra \leq 10^{12}$:

$$Nu = 0,34Ra^{0,226}. \quad (7)$$

В статье [10] Zhang Lee с соавторами в 2015 году на основе экспериментальных данных вывели зависимость для турбулентного режима как функцию $Nu = f(Ra, Pr)$ в пределах чисел Рэля $10^{11} \leq Ra \leq 10^{14}$. На рисунке 4 представлен график, на котором построена экспериментальная зависимость, а также нанесены точки численного исследования.

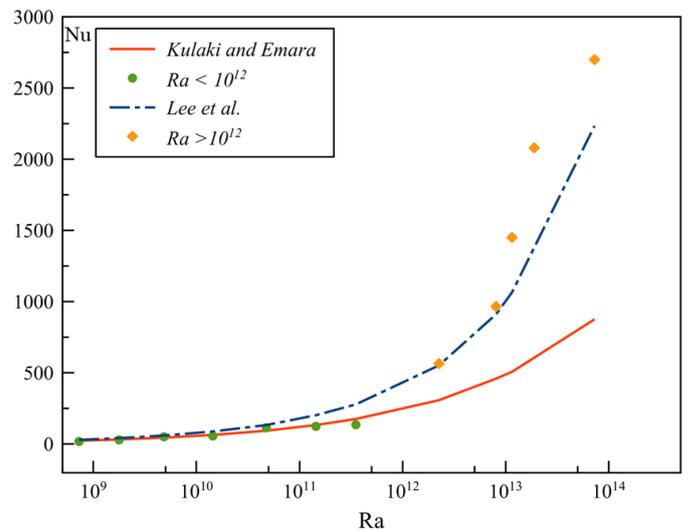


Рисунок 4. Сравнение численных результатов для разных диапазонов чисел Ra с экспериментальными зависимостями.

В результате сравнения данных можно отметить, что оба рассмотренных диапазона чисел Ra качественно повторяют экспериментальные зависимости других авторов. В случае ламинарного режима свободной конвекции можно говорить о количественном совпадении.

Различия в турбулентном решении можно объяснить идеализированными условиями расчета и реальными условиями эксперимента. Во всех представленных расчетах шаг по времени варьируется для разных режимов мощности тепловыделения и составляет от 0.01 с до 0.1 с. Кроме того, разные значения мощности влияют на время стабилизации процессов теплообмена и, соответственно, на время расчета.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Грамотный подход к экспериментальному и численному исследованию объемного тепловыделения состоит из применения нескольких методов в контролируемых условиях. Моделирование тепловыделения с помощью электрического тока, пропускаемого через раствор электролита, не всегда может привести к положительным результатам, т.к. такой способ требует тщательного подбора используемых материалов, не образующих гальванические пары и т.д. В случае, если экспериментальный метод не вызывает существенных противоречий, он должен быть обоснован численным моделированием.

На базе сравнения результатов численного и натурного экспериментов можно делать выводы и строить закономерности, характеризующие теплообмен при свободной конвекции с объемным тепловыделением. Апробированные методики исследования свободной конвекции в базовых, классических задачах можно распространить на более сложные условия: включение вынужденной конвекции, дополнение обтекаемых препятствий в потоке, наложение магнитных полей разной ориентации и т.д.

Результаты данного численного исследования и их сопоставление с экспериментальными работами продемонстрировали работоспособность расчетной модели как для турбулентного, так и для ламинарного режимов свободной конвекции. Эти результаты станут основой для изучения более сложных задач, в которых будут происходить взаимодействия сил различной природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bettis E, Schroeder R, Cristy G, Savage H, Affel R and Hemphill L 1957 *Nucl. Sci. Eng* **2** 804–825
2. Thoma R E 1971 Chemical aspects of MSRE operations. *Preprint* (Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States))
3. Sridharan K and Allen T 2013 Corrosion in molten salts *Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications* ed Lantelme F and Groult H (Elsevier) pp 241–267
4. [https://cdn.comsol.com/doc/5.5/IntroductionToCOMSOL Multiphysics.pdf](https://cdn.comsol.com/doc/5.5/IntroductionToCOMSOLMultiphysics.pdf)
5. Gilliam R, Graydon J, Kirk D and Thorpe S 2007 *International Journal of Hydrogen Energy* **32** 359–364
6. Shaheed R, Mohammadian A and Kheirkhah Gildeh H 2019 *Environmental Fluid Mechanics* **19** 543–568
7. Петухов Б С и Генин Л Г 1963 *Инженерно-физический журнал* **6**(4) 3–8
8. Kulacki F A and Nagle M 1975 *Journal of Heat Transfer* **97** 204–211
9. Emara A and Kulacki F 1980 *Journal of Heat Transfer* **102** 531–537
10. Zhang L, Zhou Y, Zhang Y, Tian W, Qiu S and Su G 2015 *Progress in Nuclear Energy* **79** 167–181

Пинч-эффект в жидкометаллической системе с полусферическими электродами

С. В. Киселева^{1,2} и И. О. Тепляков¹

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский энергетический институт (технический университет), Красноказарменная ул., 14, Москва 111250, Россия

E-mail: igor.teplyakov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 24 октября 2023 г.

Аннотация. Исследуется явление пинч-эффекта, заключающееся в деформации поверхности жидкого проводника под действием электромагнитной силы. Рассмотрена система с эвтектическим сплавом In-Ga-Sn между полусферическими электродами. Представлены экспериментальные и расчетные значения тока, при которых происходит отрыв жидкости и возникновение разряда, в зависимости от диаметра малого электрода. Приведены результаты скоростной видеосъемки. <https://doi.org/10.33849/2023305>

1. ВВЕДЕНИЕ

Впервые термин “пинч-эффект” появился в статье Эдвина Нортрапа [1]. В ней описывается обнаруженное Карлом Герингом явление сжатия жидкого металла под действием электромагнитной силы. В эксперименте жидкий металл наливался в открытый контейнер, боковые стенки которого служили электродами; через жидкий металл пропусклся постоянный электрический ток; при этом, в результате взаимодействия тока и создаваемого им магнитного поля, возникала электромагнитная сила, сжимающая жидкость. При увеличении тока металл поднимался вверх по электродам, а в центре контейнера возникала впадина; при определенном значении тока впадина достигала дна, что приводило к разрыву цепи; затем жидкость снова соединялась и снова разрывалась. Карл Геринг назвал это явление “пинч-эффектом”.

В электрометаллургических установках, предназначенных для плавки металла электродуговым или электрошлаковым методом, возникающая электромагнитная сила приводит к различным магнитогидродинамическим явлениям, в том числе и к эффекту деформации поверхности. Мы исследуем задачу о деформации поверхности в системе с жидким металлом между двумя полусферическими электродами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Возникновение пинч-эффекта наблюдалось в экспериментах на следующей установке (рисунок 1). Эвтектический сплав In-Ga-Sn (температура плавления 10 °С) заливался в полую медную полусферическую емкость радиусом $R_2 = 94$ мм, служащую большим электродом. По центру полусферы располагался сменный малый электрод радиусом R_1 , погруженный в расплав на глубину радиуса. В экспериментах использовались электроды с диаметрами 0.55–6.5 мм. Электрический ток I подавался на электроды от источника постоянного тока, разработанного на основе трехфазного шестиполупериодного выпрямителя Ларионова. Схема выпрямителя Ларионова обеспечивает постоянный ток с пульсациями ~13%. Электрический ток создает магнитное поле \mathbf{B} . Возникающая сила $\mathbf{F} = \mathbf{J} \times \mathbf{B}$, направленная к оси по-

лусферы, приводит металл в движение (рисунок 2(a)), вызывая электровихревое течение (\mathbf{J} — плотность тока) [2]. С увеличением тока площадь контакта электрода с металлом уменьшается (рисунок 2(b)) и по достижении некоторого критического значения тока металл полностью отжимается от электрода, зажигается разряд, ток падает (рисунок 2(в)). Соответственно уменьшается электромагнитная сила, поверхность жидкого металла начинает возвращаться в свое исходное положение (рисунок 2(г)). Далее процесс циклически повторяется, приводя к колебаниям поверхности. Значение силы тока, при котором возникает первая электрическая дуга, назовем критическим.

Поскольку электровихревое течение чрезвычайно чувствительно к внешнему магнитному полю [3], для компенсации осевой составляющей магнитного поля Земли использовалась система из катушек Максвелла (в отличие от работы [4], в которой исследовалась глубина прогиба поверхности, без компенсации магнитного поля Земли). Катушки Максвелла представляют собой три кольца с током, разнесенных на известное расстояние. Такая система позволяет получить достаточно однородное магнитное поле не только по оси z , но и по радиусу r , в отличие от более распространенных катушек Гельмгольца. Подробное описание используемой системы катушек дано в [5].

Были проведены две серии экспериментов. В каждой серии использовалось пятнадцать электродов разного диаметра. Эксперименты проводились по следующей схеме: устанавливался малый электрод, опускался в жидкий металл, включалось питание и затем подаваемый ток увеличивался. При возникновении искры фиксировалось значение силы тока. После выключалась подача тока, снималась оксидная пленка с поверхности металла и все повторялось. Для каждого диаметра малого электрода проводилось по пять измерений. Вторая серия экспериментов была выполнена по той же схеме, кроме того, зависимость тока от времени записывалась с помощью АЦП. Затем строились графики для каждого измерения и определялось критическое значение тока. Пример одного такого графика представлен на рисунке 3. На нем критическое значение тока приходится на момент времени 16.5 с. С начала момента записи эксперимента увеличение тока происходило

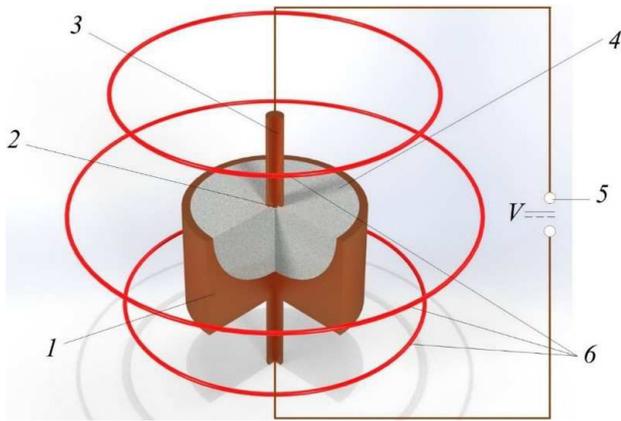


Рисунок 1. Экспериментальная установка. 1 — большой электрод, 2 — малый электрод, 3 — токоподвод, 4 — эвтектический сплав индий-галлий-олово, 5 — источник питания, 6 — катушки Максвелла.

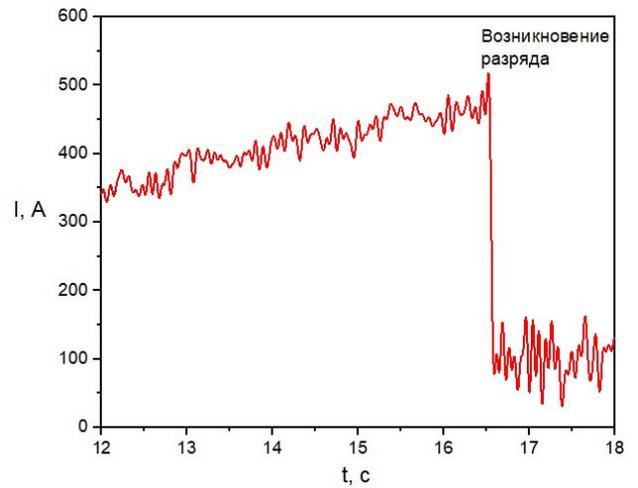


Рисунок 3. Зависимость значения тока от времени t . Диаметр малого электрода — 4.5 мм.

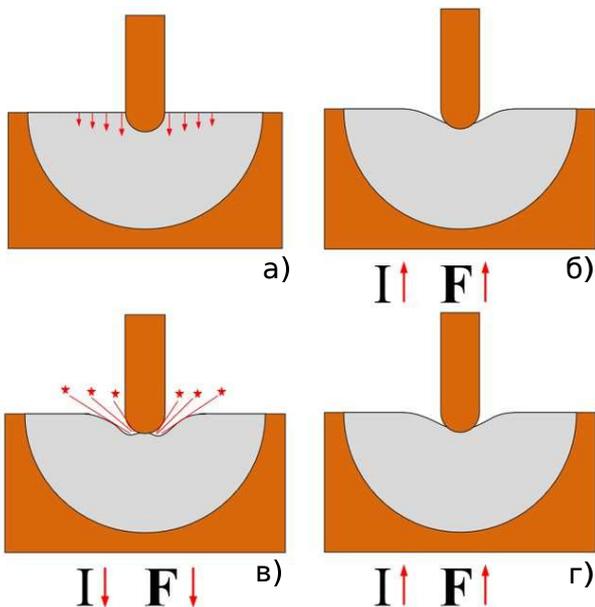


Рисунок 2. Схематичное представление пинч-эффекта в полусфере.

неравномерно (ток регулируется вручную и необходимо перехватывать ручку регулирования на автотрансформаторе), т.е. в эксперименте рост тока происходил в среднем медленнее, чем в численной модели, описанной ниже. На нем присутствует резкое падение тока, что совпадает с первым отрывом металла от электрода. Наивысшее значение тока до падения принималось за критическое. На рисунке критическое значение тока соответствует 520 А. Последующие пульсации тока совпадают с пульсациями поверхности металла. Также проводилась скоростная видеосъемка (960 кадр/с) образования электрической дуги, возникающей при отрыве металла от электрода. На рисунке 4 представлены кадры из видео, демонстрирующие процесс. Заметно, что разряд непостоянный, что является подтверждением пульсаций поверхности с частотой $\sim 20\text{--}30$ Гц. На рисунке 5 представлены результаты экспериментов. Заметно, что при небольших значениях диаметров малого электрода, среднее критическое значение тока увеличивается

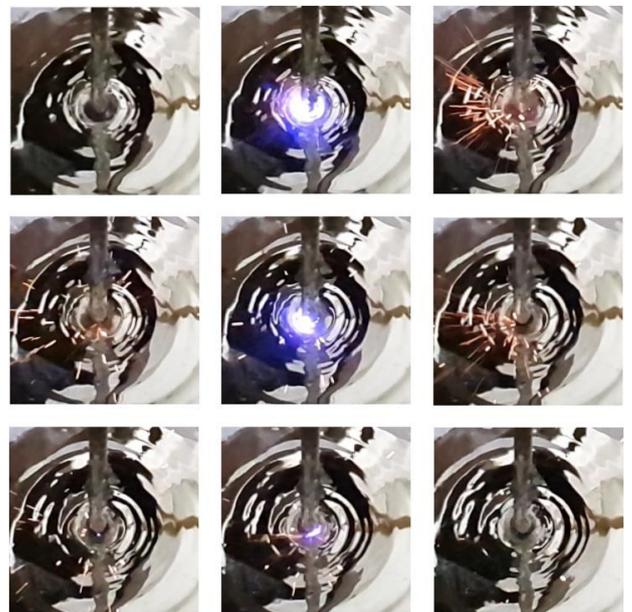


Рисунок 4. Раскадровка видео деформации поверхности и возникновения разряда.

линейно, но при значении диаметра электрода 5.5 мм происходит увеличение критического тока, а также увеличение разброса в значениях. Этот момент требует дополнительного исследования.

3. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Также было проведено численное моделирование. Расчетная область приведена на рисунке 6 и включает в себя малый электрод, в котором рассчитывается плотность тока; область жидкого металла, в которой рассчитывается плотность тока; магнитное поле, скорость и область воздуха, в которой рассчитывается (но не используется) плотность тока и скорость.

В области жидкого металла и воздуха решалось двумерное нестационарное уравнение Навье–Стокса с электромагнитной силой F в качестве источника:

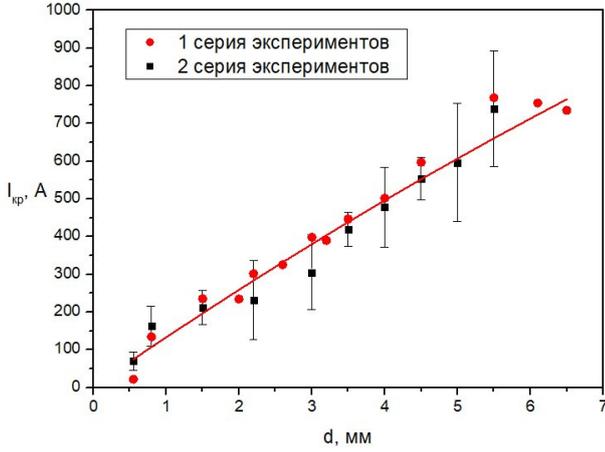


Рисунок 5. Зависимость критического значения тока от диаметра малого электрода.

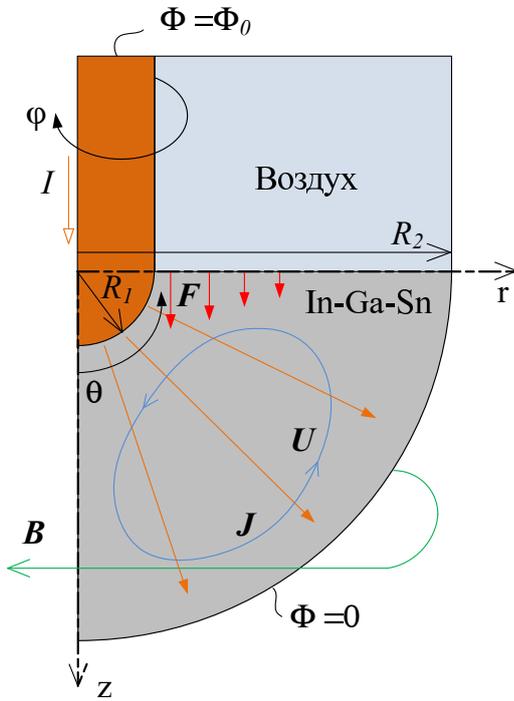


Рисунок 6. Схема расчетной области.

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + (\mathbf{U} \cdot \nabla) \mathbf{U} \right) = -\nabla p + \rho \nu \Delta \mathbf{U} + \mathbf{F}. \quad (1)$$

Для расчетов мы используем две системы координат: сферическую, в которой рассчитывается магнитное поле, и цилиндрическую, в которой рассчитывается электрический потенциал, плотность тока, скорость и доля фазы. Плотность тока проводимости, распространяющегося от малого электрода к большому, может быть найдена из выражения:

$$\mathbf{J} = -\sigma \nabla \Phi, \quad (2)$$

где σ — удельная проводимость металла, Φ — электрический потенциал, определяемый уравнением:

$$\nabla(\sigma \nabla \Phi) = 0. \quad (3)$$

Поскольку у нас сравнительно небольшие токи, мы использовали электродинамическое приближение, когда можно пренебречь токами, индуцированными движением жидкости. Граничное условие для потенциала на малом электроде задавалось линейной функцией от времени вида $\Phi_0 = kt$ (таким образом моделируется постепенный поворот ручки регулирования тока в эксперименте), а на большом электроде потенциал полагался равным нулю. Поскольку потенциал нарастает достаточно медленно по сравнению другими процессами, индукционные эффекты не учитывались. Плотность тока в сферической системе связана с плотностью тока в цилиндрической системе следующим образом:

$$J_{r_{sph}} = J_r \sin \theta + J_z \cos \theta. \quad (4)$$

Магнитное поле, создаваемое этим током, можно найти, решив уравнение Максвелла:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}, \quad (5)$$

где μ_0 — магнитная постоянная.

Ротор индукции магнитного поля в сферической системе координат с осями $\hat{r}, \hat{\theta}, \hat{\varphi}$ имеет вид:

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{B} = & \frac{1}{r \sin \theta} \left(\frac{\partial(B_\varphi \sin \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial B_\theta}{\partial \varphi} \right) \hat{r} + \\ & + \frac{1}{r} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial B_r}{\partial \varphi} - \frac{\partial(r B_\varphi)}{\partial r} \right) \hat{\theta} + \\ & + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial(r B_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial B_r}{\partial \theta} \right) \hat{\varphi}. \end{aligned} \quad (6)$$

В данной задаче, из-за осевой симметрии, магнитное поле имеет только одну компоненту, т.е. $|\mathbf{B}| = B_\varphi$, тогда:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(B_\varphi \sin \theta)}{\partial \theta} \hat{r} - \frac{1}{r} \frac{\partial(r B_\varphi)}{\partial r} \hat{\theta}. \quad (7)$$

Выбрав первое слагаемое в (7) и подставив в (5), получим:

$$\frac{1}{r \sin \theta} \left(\frac{\partial(B_\varphi \sin \theta)}{\partial \theta} \right) = \mu_0 J_{r_{sph}}, \quad (8)$$

$$B_\varphi = \frac{\mu_0 r}{\sin \theta} \int_0^\theta J_{r_{sph}} \sin \theta d\theta \quad (9)$$

где $J_{r_{sph}}$ — радиальная компонента плотности тока в сферических координатах.

Конечные выражение для объемной электромагнитной силы $\mathbf{F} = \mathbf{J} \times \mathbf{B}$ имеют вид:

$$F_r = -J_z B_\varphi, \quad (10)$$

$$F_z = J_r B_\varphi. \quad (11)$$

Для решения уравнения Навье–Стокса и нахождения потенциала использовался метод контрольного объема, реализованный в Ansys Fluent [6]; для определения формы поверхности использовалась VOF-модель [7]. Интеграл (9) для расчета магнитного поля вычислялся суммированием на имеющейся сетке. Последовательность расчета следующая: решается стационарное уравнение для электрического потенциала; находится распределение плотности тока; по нему находится маг-

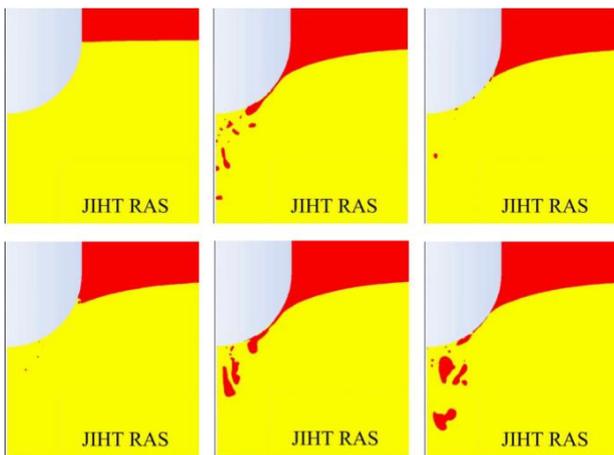


Рисунок 7. Распределение фаз при скорости нарастания тока 500 А/с в различные моменты времени t .

нитное поле; затем с полученной электромагнитной силой решается нестационарное уравнение Навье–Стокса и уравнение для доли фазы в ячейке, при этом происходит реконструкция формы поверхности. Поскольку под действием электромагнитной силы поверхность металла деформируется, внутри каждого шага по времени процесс пересчета электрических, магнитных и гидродинамических величин необходимо повторять до обеспечения согласованности.

По данной методике был проведен расчет для малого электрода диаметром 4 мм. Скорость нарастания тока составляла 500 А/с. Мы постарались максимально увеличить скорость нарастания тока для уменьшения общего времени расчета. Поскольку в задаче требуется выполнять постоянный пересчет электромагнитных параметров (плотности тока и магнитного поля) из-за изменения формы расчетной области, что достаточно затратно в плане времени, нам пришлось ограничиться одним режимом. Минус такого подхода в том, что чем быстрее увеличивается ток, тем больше возникает возмущений поверхности, и эти возмущения могут быть несимметричны (см. рисунок 4) и приводить к скорейшему возникновению разряда, что не учитывается нашей двумерной постановкой. Результаты (распределение фаз в некоторые типичные моменты времени) представлены на рисунке 7. Красная область — воздух, желтая область — металл. Попадание пузырьков воздуха в металл, вероятно, связано с тем, что в расчете не учитывалась сила поверхностного натяжения.

На рисунке 8 представлена зависимость полного тока от времени. Пульсации тока начинаются при критическом токе 230 А на $t = 0.43$ с. В расчете, после начала пульсаций ток продолжает линейно увеличиваться, поскольку продолжается рост потенциала на подводящем электроде, а наша модель не предусматривала возникновения электрического разряда.

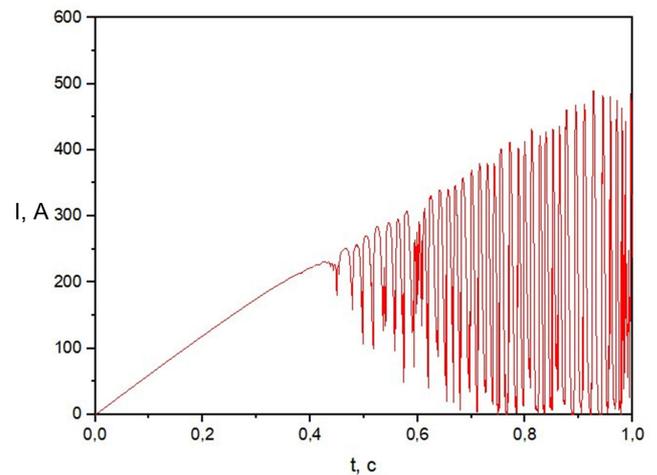


Рисунок 8. Расчетная зависимость тока от времени.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было проведено две серии экспериментов по нахождению критического значения тока. Обнаружено, что критический ток линейно увеличивается при увеличении диаметра малого электрода. Разработана расчетная модель деформации поверхности жидкого металла в полусферическом контейнере с учетом изменения электромагнитных параметров. Также проведен расчет формы поверхности по созданной модели при диаметре малого электрода 4 мм со скоростью увеличения тока 500 А/с.

Результаты экспериментов и численного моделирования качественно схожи и совпадают по порядку величины. В расчете пульсации тока начинаются при критическом токе 230 А при диаметре малого электрода равному 4 мм. В эксперименте при таком диаметре критический ток равен ~ 500 А. Такая разница в значениях может быть объяснена неполнотой модели, так как в расчете использовалась двумерная постановка и не учитывалась сила поверхностного натяжения.

Результаты исследования могут быть использованы для оптимизации работы электрометаллургических установок и сварочного оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Northrup E F 1907 *Phys. Rev. (Series I)* **24** 474–497
2. Бояревич В В, Фрейнберг Я Ж, Шиловых Е И и Щербинин Э В 1985 *Электровихревые течения* (Рига: Зинатне)
3. Виноградов Д А, Ивочкин Ю П и Тепляков И О 2018 *Доклады Академии наук* **483** 24–27
4. Kharicha A, Teplyakov I, Ivochkin Y, Ludwig M and Guseva A 2015 *Exp. Therm. Fluid Sci.* **62** 192–201
5. Teplyakov I, Vinogradov D and Ivochkin Y 2021 *Metals* **11** 1806
6. <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-fluent>
7. Hirt C and Nichols B 1981 *Journal of Computational Physics* **39** 201–225

Зажигание термитной смеси Al/CuO электрическим разрядом

Б. Д. Янковский¹, П. А. Арсёнов¹, А. Ю. Долгобородов^{1,2}, Г. С. Вакорина¹ и Г. Е. Вальяно¹

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4 корпус 1, Москва 119334, Россия

E-mail: aldol@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 28 сентября 2023 г.

Аннотация. Приведены результаты исследования искрового инициирования химической реакции в среде пористой механоактивированной смеси порошков алюминия и оксида меди при варьировании выделения энергии в электрическом разряде. Описаны условия формирования и параметры электрического разряда. Экспериментальные результаты представлены в виде зависимости задержки оптического проявления горения смеси от энергии электрического разряда. По найденным зависимостям определены пограничные значения энергетических параметров электроискрового разряда для реализации стабильного зажигания смеси. <https://doi.org/10.33849/2023307>

1. ВВЕДЕНИЕ

Горение термитных смесей (смеси порошков алюминия или магния с оксидами различных металлов) позволяет получать значительный тепловой эффект (более 4 кДж/г), однако реализация такого энерговыделения для практического использования в конкретных условиях ограничена неполнотой реагирования компонентов. Полноту реакции термитных смесей можно существенно повысить за счет увеличения контактной поверхности реагентов при использовании наноразмерных частиц или механоактивации в шаровых мельницах [1, 2]. Кроме размера частиц компонентов и степени их механоактивации, большую роль играют практическая геометрия заряда, наличие и материал оболочки, а также условия инициирования. Сложность достижения высокого энергетического выхода связана с одновременным, и часто разнонаправленным, влиянием многих факторов на инициирование и распространение химического процесса в смеси.

Для порошковых термитных смесей характерна значительная пористость, способствующая фильтрационно-конвективному механизму распространения реакции [3]. Запуск физико-химических процессов в термитной смеси происходит при локальном нагреве энергией внешнего источника. Средством локального (от 0.1 мм³) и мгновенного (≈ 1 мкс) тепловыделения может служить электрическая искра.

Воздействие электрических разрядов на реакционноспособные смеси рассматривалось в ряде работ. В [4] приведены результаты исследований, направленные на обеспечение безопасности производства химически активных веществ в условиях риска генерации статического электричества. Целью исследований являлось определение минимальных значений энергии электростатического разряда, приводящего к аварии на производстве. В [5] энерго-временные параметры искры определяли в интересах совершенствования двигателей внутреннего сгорания, а в [6] — для зажигания бедных газовых смесей. Чувствительность инициирующих взрывчатых веществ (ВВ) к электрическому разряду определяли в работе [7]. В работе [8] исследовали влияние добавки наноразмерных металлических порошков на чувствительность бризантных ВВ к электрическо-

му разряду. Высоковольтный разряд использовали в [9] для инициирования детонации порошкообразных ВВ с инертными добавками. Условия зажигания ряда термитных смесей исследовали в работах [10–13] при разрядах заряженного конденсатора (эквивалент электрической емкости человека) через воздушный зазор с остроугольного электрода. При этом энергию разряда определяли через разность напряжений на разрядном конденсаторе до и после разряда. Однако, анализ данных работ [10–13] показывает, что найденные таким образом значения не соответствуют энергии, поглощенной смесью, так как не учитывают рассеяние энергии в воздухе и ее распределение в элементах схемы вследствие импульсного характера разряда.

Значение поглощенной энергии можно определить при осуществлении электрического разряда внутри термитной смеси по осциллограммам тока и напряжения. В этом случае замкнутость объема энерговыделения гарантирует полноту поглощения смесью энергии, а знание электротехнических параметров разряда позволяет определить ее значение. Поглощенная смесью энергия определяет факт появления и количество первичных очагов реакции. Энергия плазмы электрической искры стимулирует разложение оксида металла с выделением кислорода, приводящее затем к окислению алюминиевого (магниевого) компонента смеси. Образующиеся продукты реакции являются источником тепла для развития процесса. При соответствующем тепловом балансе процесс развивается в самоподдерживающуюся волну горения. Релаксация возбужденных молекул продуктов реакции приводит к генерации электронов при ионизации атомов металла. Последующая рекомбинация заряженных частиц сопровождается регистрируемым оптическим излучением. Результат измерений таких проявлений волны горения может служить характеристикой плотности продуктов и полноты реакции.

Среди большого разнообразия термитных смесей особое внимание вызывает наноразмерная смесь Al с оксидом меди CuO, обладающая одним из самых высоких объемных тепловых эффектов (более 20 кДж/см³). В наших предыдущих работах [14, 15] описаны эксперименты с формированием облака продуктов горения смеси Al/CuO для воспламенения горючих газозвдушенных смесей при минимальном расходе смеси.

В данной работе представлены результаты экспериментального определения времени задержки оптического проявления горения механоактивированной смеси Al/CuO при возбуждении реакции электрическими разрядами с низким энергосодержанием. Конечной целью исследования является оптимизация параметров механоактивации данной смеси для эффективного применения в разных условиях.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования являются термитные смеси микронных порошков Al (пиротехническая пудра ПП-2 с размером чешуек 1–5 × 50–100 мкм) и CuO (химически чистый порошок с размером частиц 20–40 мкм), а также смеси из наноразмерных компонентов (менее 100 нм). Смеси микронных порошков с весовым соотношением компонентов 19/81 смешивали и активировали в стальных барабанах планетарной мельницы “Активатор-2SL” с шарами массой 300 г. Максимальная энергонапряженность мельницы 9.7 Вт/г. Разовая загрузка порошков для перемешивания и механоактивации составляла 13–15 г. В результате активации получали полидисперсную смесь довольно крупных конгломератов из слипшихся субмикронных частиц. В силу разных прочностных характеристик материалов компонентов, разброса в размерах и форме частиц, конгломераты представляли собой неупорядоченные структуры с многочисленными точками контакта компонентов. Эти точки контакта компонентов, предположительно, могут служить первичными очагами химической реакции. Процесс активации и результаты по структуре и реакционной способности активированной смеси подробно описаны в [16]. В ряде опытов также использовалась смесь Al/CuO из исходных наноразмерных порошков, которая готовилась перемешиванием в гексане с использованием ультразвукового диспергатора.

Основной объем экспериментов проведен с навесками смеси насыпной плотности массой 0.02 г. Пористость таких зарядов составляла 50–60%. Таким образом, смесь порошков Al и CuO представляла собой сложную композицию из проводящих и диэлектрических компонентов с воздухом в поровом пространстве.

Для фотографирования оптических проявлений реакции после искрового инициирования использовали скоростную 16-ти кадровую видеокамеру Cordin 222-4G при времени экспозиции 0.2–1.0 мкс. Световые вспышки фиксировали фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) Hamamatsu H10720-01 со светофильтром на 500 нм или без него. Преобразование электрических параметров разряда осуществляли с помощью пояса Роговского с LR-интегратором и резистивного делителя напряжения. Сигналы оптических и электротехнических преобразователей фиксировали на цифровых осциллографах LeCroy WavePro 7200A и RIGOL 7024 с ограничением полосы сигналов 20 МГц.

Анализ следов термического воздействия разряда проводили на растровом электронном микроскопе NOVA NanoSem 650.

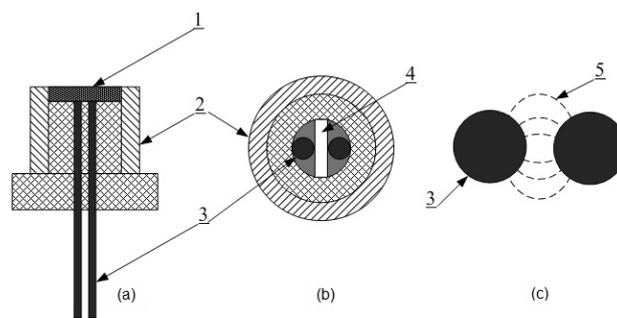


Рисунок 1. Схема экспериментальной постановки для инициирования термитной смеси электрическим разрядом: (a) — схема сборки, (b) — плоский электродный промежуток, (c) — схема линий электрического поля (1 — термитная смесь, 2 — оболочка заряда, 3 — электроды, 4 — калиброванная диэлектрическая вставка, 5 — линии электрического поля).

3. ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

Генерация воздушной плазмы осуществлялась в постановке, использованной ранее в работе [17]. Схема геометрического расположения электродов показана на рисунке 1. Электрический разряд формировался на диэлектрической плоскости между плоскими торцами параллельных цилиндрических электродов диаметром 1.5 мм. Межэлектродный промежуток меняли в диапазоне 0.6–1.5 мм с помощью калиброванных по толщине диэлектрических пластин. Для инициирования реакции навеску термитной смеси, ограниченную боковыми стенками, размещали на поверхности электродов.

Однополярный импульс электрического тока формировали при разряде заряженной емкости на параллельные индуктивную и резистивную цепи. Разрядный промежуток находился в конце кабеля индуктивной цепи. Индуктивная цепь обеспечивала формирование переднего фронта импульса тока, в то время как резистивная цепь обеспечивала спад тока. Подбором значений емкости зарядного конденсатора и сопротивления резистивной цепи осуществляли формирование однополярного импульса тока с длительностью по основанию ≈ 0.4 –0.8 мкс. Максимальный запас энергии при смене накопительного конденсатора источника составлял 40, 80 и 160 мДж. Амплитуду тока меняли в диапазоне 40–200 А посредством изменения зарядного напряжения источника в диапазоне 500–4000 вольт.

Осциллограммы импульсов напряжения и тока при малых значениях зарядного напряжения и запаса энергии источника содержат информацию о стримерной стадии разряда, переходящей затем в искровую форму с тепловым энерговыделением в канале (рисунок 2).

Как уже отмечалось, термитная смесь представляет собой сложную композицию из диэлектрических и проводящих компонентов и воздухом в порах. Разница в значении диэлектрической проницаемости частиц порошка CuO ($\epsilon \approx 18$) и воздуха ($\epsilon \approx 1$), а также наличие проводящих частиц Al, приводят к усилению электрического поля в порах [18]. Это может способствовать формированию электрического разряда при пониженном межэлектродном напряжении.

Значение энергии W в искровой стадии разряда

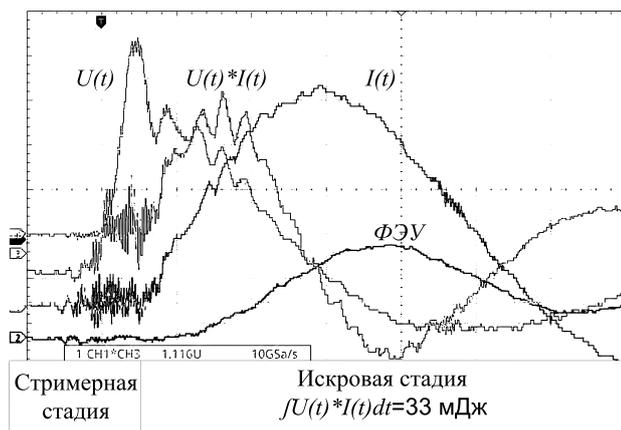


Рисунок 2. Типичные осциллограммы параметров электрического разряда на разных стадиях его развития.

определяли как интеграл по времени от произведения изменений падения напряжения $U(t)$ на искровом промежутке и протекающего тока $I(t)$:

$$W = \int I(t)U(t)dt.$$

По сравнению с искровой стадией, оценка энерговыделения на стримерной стадии разряда характеризуется большей неточностью вследствие стохастичности следования стримеров и весьма малым током в каждом из них.

4. ПОСТАНОВКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Контроль оптических проявлений зажигания проводили при инициировании навесок смеси 4 массой 0.02 г на диэлектрической плоскости по схеме, представленной на рисунке 1. Объем каждой навески ограничили отверстием 5 мм в тонкой (0.3 мм) диэлектрической шайбе 3 в присутствии или без прозрачной крышки 6 (рисунок 3(a, b)).

В сборке с ограничением объема навески смеси прозрачной крышкой 6 (рисунок 3(a)) ставилась задача определить влияние энергии искрового инициирования на продолжительность периода реакции с отсутствием регистрируемого свечения. При этом подразумевается, что на этой стадии может протекать как пиролиз оксида меди, так и кинетическое развитие реакции с образованием промежуточных продуктов с низкой энергией возбуждения, релаксация которого не сопровождается оптическим излучением. Экспериментальные результаты задержки оптического проявления горения из навески смеси можно описать степенной функцией с отрицательным показателем и свободным членом. Такая функция имеет три участка (рисунок 4(a)). Нижняя часть связана со стабильным зажиганием смеси, когда увеличение энергии искры не влияет на задержку оптического проявления горения. Левая часть связана с большой нестабильностью зажигания, когда время задержки оптического проявления горения начинает значительно возрастать при уменьшении энергии разряда. Средний участок расположен между ранее упомянутыми участками и имеет границы от ≈ 0.25 до ≈ 0.5 мДж. Похожий ха-

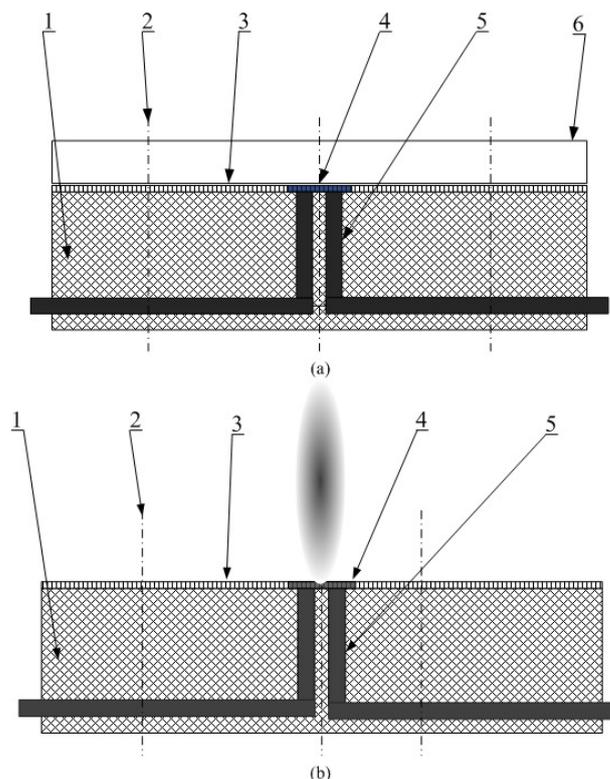


Рисунок 3. Схемы экспериментальных сборок (a) и (b): 1 — диэлектрическое основание, 2 — крепежный винт, 3 — диэлектрическая шайба 0.3 мм с центральным отверстием 5 мм, 4 — навеска термитной смеси 0.02 г, 5 — электроды, 6 — прозрачная крышка.

рактер поведения задержки оптического проявления горения получен в работе [19], в которой навеску термитной смеси массой 0.1 г размещали в цилиндрическом канале диаметром 3 мм и длиной 6 мм. Иницирование реакции в смеси осуществляли на одном из торцов канала от электрической искры через воздушный промежуток длиной до 3 мм. На другом торце канала фиксировали излучение. Зависимости задержки оптического проявления горения от плотности энергии инициирования в единицах мкс-мДж/мм² оказались близкими для нано- и микроразмерных смесей. При электровзрывном инициировании конденсированных реакционноспособных смесей [20] получен такой же характер зависимости времени зажигания от энергии источника.

Экспериментально зафиксировано инициирование реакции в смеси из наноконпонентов без перехода стримерной стадии электрического разряда с энергией менее 0.2 мДж в искровую форму.

В сборке без ограничения объема смеси прозрачной крышкой (рисунок 3(b)) в свободном пространстве после электрического разряда развивается светящийся факел, время развития которого (до 5 мс) однозначно указывает на продолжающееся химическое превращение. Это означает, что содержание факела составляет смесь как из промежуточных продуктов, так и из частиц исходных компонентов. В этих экспериментах делалась попытка связать значение энергии искрового инициирования с начальной скоростью формирования факела догорающих промежуточных продуктов. Для этого по фотографиям скоростной видеокамеры строи-

ли $x-t$ диаграмму фронтальной области свечения (рисунок 4(b)). Затем, экспериментальные значения $x-t$ диаграмм аппроксимировали гиперболическими функциями, дифференцирование которых позволило найти значение начальной скорости образования факела реагирующих промежуточных продуктов и заключить, что эти значения возрастают с увеличением энергии разряда. Можно предположить, что при большей энергии иницирования возникает большее число первичных очагов реакции в единице объема смеси. Это приводит к большей плотности промежуточных продуктов, большему в них давлению и, соответственно, к большему значению начальной скорости их выброса в свободное пространство. Похожая зависимость скорости формирования светящегося факела получена в работе [17] при электроискровом иницировании в замкнутом объеме микроразмерной смеси массой 0.42 г. Истечение промежуточных продуктов из объема для формирования факела происходило через канал диаметром 1.5 мм и длиной 20 мм.

Данные рисунка 4 (a, b, c) позволяют (в единицах энергии) устанавливать значения параметров искрового разряда для реализации реакции термитной смеси с ожидаемыми результатами по задержке зажигания и скорости образования факела.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование иницирования термитной реакции в смеси порошков Al/CuO насыпной плотности электрическим разрядом с энергией от 0.2 до 50 мДж за время 0.4–0.8 мкс позволило установить, что:

- в смеси наноразмерных компонентов реализуется минимальная задержка оптического проявления горения продуктов реакции при значении энергии в разряде более 0.5 мДж. В ряде экспериментов, в условиях замкнутого объема, происходит иницирование реакции в смеси от стримерного разряда с энергией ≈ 0.2 мДж, не переходящего в искровую форму;

- в такой же смеси начальная скорость формирования факела из промежуточных продуктов реакции быстро возрастает при увеличении энергии разряда в диапазоне 2–15 мДж. При энергии разряда более 15 мДж начальная скорость формирования факела увеличивается слабо;

- при энергии разряда менее 2 мДж в смеси частиц микронного размера иницирование реакции не происходит.

Полученные данные позволяют при проектировании иницирующих устройств устанавливать значения энергии иницирующего искрового разряда для зажигания термитной смеси с ожидаемыми по задержке результатами.

БЛАГОДАРНОСТИ

При выполнении экспериментальных исследований использовалось оборудование взрывного центра коллективного пользования (ЦКПВ) и уникальной научной установки "Сфера". Работа была представлена в форме стендового доклада на международной конференции XXXVIII Fortov International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (ELBRUS 2023), March 1–6, 2023, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia.

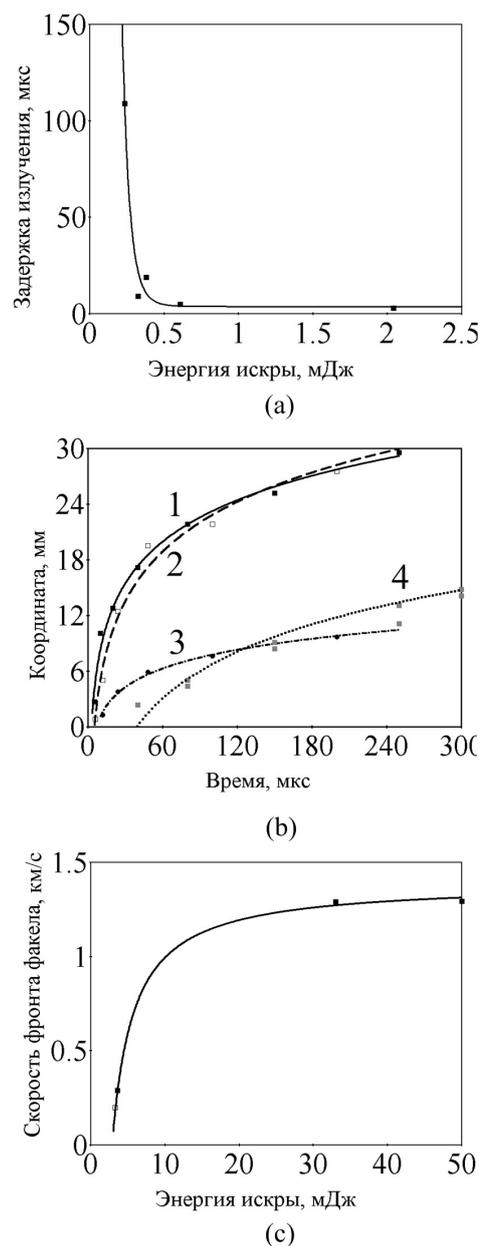


Рисунок 4. Экспериментальные результаты: (a) — аппроксимация задержки оптического проявления горения из области реакции от энергии электроискрового иницирования; (b) — $x-t$ диаграммы фронтальной области свечения для разных значений энергии искрового иницирования смеси с наноразмерными компонентами (линия 1 — 50 мДж, линия 2 — 33 мДж, линия 3 — 3.6 мДж и с микроразмерными компонентами, линия 4 — 3.3 мДж); (c) — аппроксимация начальной скорости формирования факела от энергии искрового иницирования (■ — результаты для смеси наноразмерными компонентами, □ — результаты для смеси микроразмерными компонентами).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгобородов А Ю 2015 *ФГВ* **51** 102–116
2. Dreizin E L and Schoenitz M 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 11789–809
3. Алдушин А П и Мержанов А Г 1988 *Распространение тепловых волн в гетерогенных средах* (Новосибирск: Наука)
4. Попов Б Г, Веревкин В Н, Бондарь В А и Горшков В И 1977 *Статическое электричество в химической про-*

- мышленности* (Ленинград: Химия)
5. Кумагаи С 1980 *Горение* (Москва: Химия)
 6. Губин Е И и Дик И Г 1993 *ФГВ* **29** 9–12
 7. Стеньгач В В 1970 *ФГВ* **1** 113–9
 8. Брагин В А, Душенок С А, Куликов В Г, Савенков Г Г и Семашкин Г В 2012 *Химическая физика* **31** 57–64
 9. Рашковский С А и Савенков Г Г 2013 *ЖТФ* **83** 47–58
 10. Weir C, Pantoya M L, Ramachandran G, Dallas T, Prentice D and Daniels M 2013 *Journal of Electrostatics* **71** 77–83
 11. Shaw W L, Dlott D D, Williams R A and Dreizin E L 2014 *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **39** 444–53
 12. Monk I, Schoenitz M and Dreizin E L 2016 *Journal of Energetic Materials* **35** 29–43
 13. Савенков Г Г и др. 2017 *ЖТФ* **87** 1327–35
 14. Янковский Б Д, Ананьев С Ю, Долгобородов А Ю, Гришин Л И и Вакорина Г С 2022 *Горение и взрыв* **15** 72–81
 15. Dolgoborodov A, Yankovsky B, Anan'ev S, Val'vano G and Vakorina G 2022 *Energies* **15** 489
 16. Streletskii A N, Kolbanev I V, Vorobieva G A, Dolgoborodov A Yu, Kirilenko V G and Yankovskii B D 2018 *J. Mater. Sci.* **53** 13550–9
 17. Янковский Б Д, Арсенов П А, Долгобородов А Ю, Вакорина Г С и Вальяно Г Е 2023 *Горение и взрыв* **16** 86–95
 18. Кислякова Е В 2012 *Молодой ученый* **47** 6–10
 19. Dolgoborodov A Yu, Yankovskii B D, Arsenov P A, Anan'ev S Yu, Grishin L I, Val'vano G E, Borodina T I and Vakorina G S 2023 *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **59** 471–8
 20. Буркин В В, Буркина Р С и Домуховский А М 2009 *Химическая физика и мезоскопия* **11** 14–21

Mean electric field and total near-electrode voltage drops measurements for discharge in hydrogen at initial pressure of 32 MPa with current amplitude of 1.3 MA

A. A. Bogomaz¹, M. E. Pinchuk¹, A. V. Budin¹, S. I. Krivosheev² and A. G. Leks¹

¹ Institute for Electrophysics and Electrical Power of the Russian Academy of Sciences, Dvortsovaya Naberezhnaya 18, Saint-Petersburg 191186, Russia

² Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University, Polytechnicheskaya 29, Saint-Petersburg 195251, Russia

E-mail: pinchme@mail.ru

Received June 29, 2023

Abstract. Research results for discharge initiated by wire explosion in hydrogen at initial pressures of ≈ 32 MPa and current amplitudes of ≈ 1.3 MA are presented. The mean electric field in the discharge channel and mean near electrode voltage drops were determined in an experimental series with steel electrodes for different interelectrode gaps from 1 to 2 cm at the time of the current maximum. The near electrode voltage drop was of ≈ 3.5 kV, and electric field strength in the discharge channel was of ≈ 0.7 kV/cm at these conditions. <https://doi.org/10.33849/2023308>

1. INTRODUCTION

The interaction of intense energy flux with matter at extreme conditions is one of the most exciting areas of science [1]. A pulsed discharge with a current in mega-ampere range is one of the most effective and conventional ways to obtain plasma with extreme parameters [2–6]. The discharge can be used as a laboratory model of astrophysical objects [7]: for physical simulation of astrophysical jets [7, 8], modeling radiative transport in star photosphere [9], equations of state for matter [1], etc [1, 7, 10]. High-current discharges in a high-density gas give certain advantages in obtaining the extreme states of matter [2, 11–13] and, in turn, have specific characteristic features [2, 11, 13–15].

Near-electrode voltage drops and the electric field in the discharge channel are one of the most important characteristics of a gas discharge [14, 16–18]. The near-electrode voltage drops set the energy flux to the electrode surface [14, 16, 17], and the field in the channel determines the energy balance in the discharge channel [14, 17]. Usually, these values can be measured from dependence of the voltage drops across the channel on the discharge gap length [14, 19–21]. Near-electrode voltage drops can take with this dependence extrapolation to zero length [14, 19–21].

The values of near-electrode voltage drops, not exceeding tens of volts for arcs with current up to tens of kiloamperes for various gas media and electrode materials [17, 19, 22], have a gradual increase with increasing pressure [14], mainly due to the anode drop [21]. The total near-electrode drops exceed hundreds and thousands of volts for a current rise rate above 10^8 A/s and current amplitude above 50 kA [13, 14, 20, 23, 24], especially for discharge in light gases [13, 20]. The electric field in the discharge channel is grown with increasing pressure [11, 13–15, 20].

New data about the voltage drops across the channel versus the discharge gap length at current maximum at initial hydrogen pressures of ≈ 32 MPa and current amplitudes of ≈ 1.35 MA are presented in the paper in the development of the research presented at the last

several International Conferences on Equations of State for Matter [25–30]. The presented data naturally expands the data concerning similar parameters for discharges at lower currents and other initial pressures [23, 24, 30].

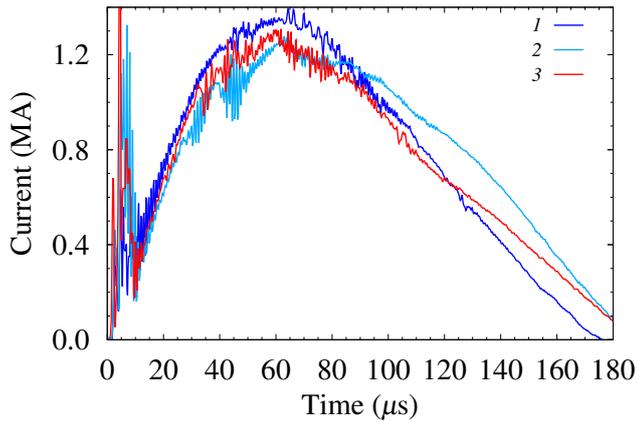
2. EXPERIMENTS, RESULTS AND DISCUSSIONS

The discharge was initiated by an explosion of copper wire with a diameter of 0.5 mm placed between hemispheric steel electrodes with a diameter of 2 cm (see the photo of the electrode in [12]). The electrodes were placed along the chamber axis. The initial gap L between them was in the range of 1–2 cm. The discharge chamber diameter was 6 cm. The internal free volume of the chamber with electrode units was ≈ 250 cm³. Before the experiment, the discharge volume was evacuated to a pressure of 2.5 kPa and blown through with hydrogen to ensure the necessary purity of the working gas. The voltage across the discharge load was measured using a high-ohmic resistive divider with transformer decoupling, which was connected to the load contacts. The current was measured using the Rogowski coil. The measurement error was within 5%. A detailed description of the experimental setup was presented in [12, 31]. Six units of the modular capacitive system [32] were used at the initial voltage of 10 kV and storage energy ≈ 0.6 MJ in each experiment.

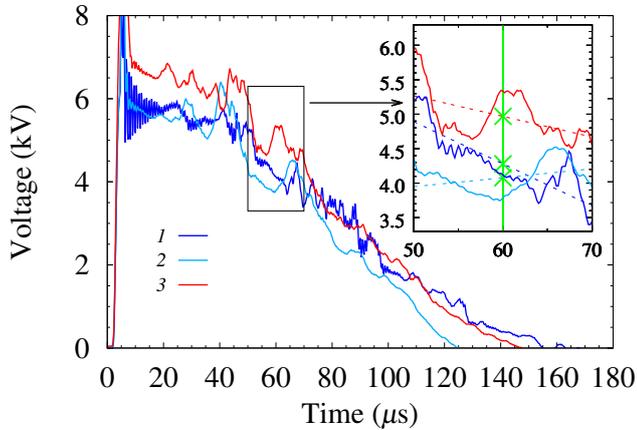
The parameters of the experiments in the series are presented in table 1. Current curves and corresponding voltage signals for the three experiments in the series are presented in figure 1. The variations of the discharge current amplitude and voltage are a feature of a mega-ampere discharge channel formation with equal initial parameters. Current and voltage curves for the same gap length of 1 cm are shown in figures 1 and 2 to illustrate the signal variation at the same initial parameters. Current amplitudes J_{\max} were of ≈ 1.3 MA and initial hydrogen pressures P_0 were of ≈ 32 MPa. Approximate voltage values across the discharge gap $V_{J_{\max}}$ at the moment of current maximum are determined by linear fitting of the voltage signal in a time base of 20 μ s near current maximum as shown in the

Таблица 1. Parameters of the experiments: L — interelectrode gap, P_0 — initial hydrogen pressure, J_{\max} — current maximum and $V_{J_{\max}}$ — fitted voltage across the discharge gap at the moment of current maximum.

L (cm)	P_0 (MPa)	J_{\max} (MA)	$V_{J_{\max}}$ (kV)
1.0	31.5	1.35	4.3
1.0	32.2	1.25	4.1
1.5	29.0	1.1	4.4
1.5	32.0	1.2	5.0
1.9	33.3	1.4	5.0
2.0	31.6	1.2	4.6
2.0	32.2	1.3	5.0



(a)



(b)

Figure 1. Discharge current (a) and voltage across the discharge gap (b): 1 and 2 — interelectrode gap is 1 cm, and 3 — 2 cm.

additional frame in figure 1(b). The linear fitting procedure is required for averaging voltage pulsations due to discharge channel oscillations.

The dependence of $V_{J_{\max}}$ on the discharge gap length L is shown in figure 2. The cutoff value upon approximation of this dependence to zero length and the dependence slope can be considered as estimates of the mean near electrode drops and mean electric field strength in the discharge channel. The main assumption for this approximation is the formation of a uniform discharge channel with short near-electrode sections.

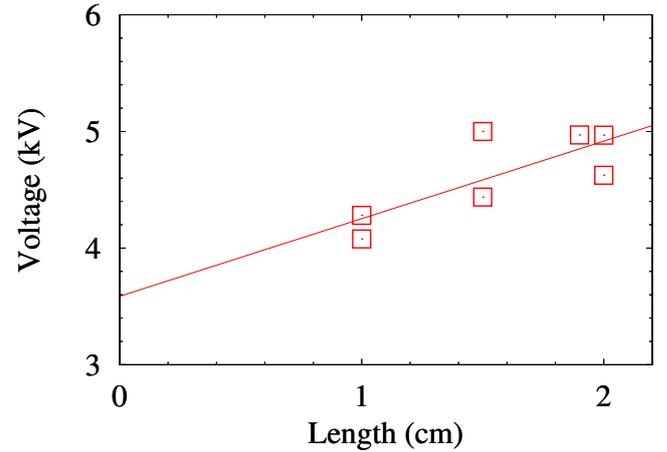


Figure 2. Voltage across the discharge gap at the moment of current maximum.

3. CONCLUSION

The mean electric field in the discharge channel and mean near-electrode voltage drops were determined in an experimental series with steel electrodes for different interelectrode gaps from 1 to 2 cm at the time of the current maximum. The near electrode voltage drop was of ≈ 3.5 kV, and electric field strength in the discharge channel was of ≈ 0.7 kV/cm at these conditions. The data are consistent with the previously obtained data with other ranges of initial parameters concerning dependencies of the field and near electrode voltage drops versus pressure, current, and current rise rate.

REFERENCES

1. Fortov V E 2016 *Extreme States of Matter: on Earth and in the Cosmos* (Springer)
2. Asinovskii E I and Zeigarnik V A 1974 *High Temp.* **12** 1120–35
3. Vikhrev V V, Ivanov V V and Koshelev K N 1982 *Sov. J. Plasma Phys.* **8** 688–92
4. Koshelev K N and Pereira N R 1991 *J. Appl. Phys.* **69** R21–R44
5. Haines M G 2011 *Plasma Phys. Controlled Fusion* **53** 093001
6. Aleksandrov V V, Grabovsky E V, Laukhin Y N, Mitrofanov K N, Oleinik G M, Predkova E I, Reshetnyak O B, Tkachenko S I and Frolov I N 2022 *Plasma Physics Reports* **48** 101–110

7. Remington B A 2005 *Plasma Phys. Controlled Fusion* **47** A191–A203
8. Krauz V I, Mitrofanov K N, Kharrasov A M, Ilichev I V, Myalton V V, Ananov S S and Beskin V S 2021 *Astron. Zh.* **65** 26–44
9. Pinchuk M E, Bogomaz A A, Budin A V and Rutberg P G 2014 High current powerful discharge in high density gas *10th International Conference on High Energy Density Laboratory Astrophysics (HEDLA 2014). Book of Abstracts* (Bordeaux: CEA) p 121
10. Barenholts S A, Uimanov I V, Oreshkin V I, Khishchenko K V and Oreshkin E 2022 *Vacuum* **204** 111364
11. Rutberg Ph G 2009 *Physics and Technology of High-Current Discharges in Dense Gas Media and Flows* (New York: Nova Science)
12. Rutberg Ph G, Bogomaz A A, Pinchuk M E, Budin A V, Leks A G and Pozubekov A A 2011 *Phys. Plasmas* **18** 122702
13. Kolikov V A, Bogomaz A A and Budin A V 2018 *Powerful Pulsed Plasma Generators: Research and Application* (Cham: Springer Nature)
14. Mitin R V 1977 Stationary and pulsed arcs at high and superhigh pressure and methods for their diagnostics *Properties of Low Temperature Plasma and Methods for Its Diagnostics* (Novosibirsk: Nauka) pp 105–38 (in Russian)
15. Ignatko V P and Chernyavskii G M 1990 Physical principles of high-current arc discharges of the plasma piston type *Ist All-Union Workshop on the Dynamics of High-Current Arc Discharges in a Magnetic Field* ed Zhukov M F (Novosibirsk: IT SB RAS) pp 88–110 (in Russian)
16. Lyubimov G A and Rakhovskii V I 1978 *Phys. Usp.* **21** 693–718
17. Raizer Y P 1991 *Gas Discharge Physics* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag)
18. Fadeev S A, Saifutdinov A I, Kashapov N F and Saifutdinova A A 2022 *High Temperature* **60** 143–147
19. Romanenko I N 1976 *Pulse Arcs in Gases* (Cheboksary: Chuvash Book Publishing House) (in Russian)
20. Glebov I A and Rutberg F G 1985 *High-Power Plasma Generators* (Moscow: Energoatomizdat) (in Russian)
21. Baksht F G, Borodin V S, Voronov A M, Zhuravlev V N and Rutberg Ph G 1990 *Sov. Phys. Tech. Phys.* **35** 1344–7
22. Yokomizu Y, Matsumura T, Henmi R and Kito Y 1996 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** 1260–7
23. Rutberg P G, Bogomaz A A, Budin A V, Kolikov V A, Pinchuk M E and Pozubekov A A 2003 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **31** 201–6
24. Savvateev A F, Budin A V, Rutberg Ph G, Bogomaz A A and Pinchuk M E 2004 *High Temp. Mater. Processes* **8** 617–25
25. Pinchuk M E, Bogomaz A A, Budin A V, Leontev V V, Leks A G, Pozubekov A A and Rutberg P G 2015 *J. Phys.: Conf. Ser.* **653** 012149
26. Bogomaz A A, Pinchuk M E, Budin A V, Leks A G, Leontev V V, Pozubekov A A and Kurakina N K 2016 *J. Phys.: Conf. Ser.* **774** 012186
27. Bogomaz A A, Pinchuk M E, Budin A V, Leks A G, Leontev V V and Pozubekov A A 2018 *J. Phys.: Conf. Ser.* **946** 012138
28. Bogomaz A A, Pinchuk M E, Budin A V, Leks A G, Kurakina N K, Pozubekov A A and Kumkova I I 2019 *J. Phys.: Conf. Ser.* **1147** 012102
29. Bogomaz A A, Pinchuk M E, Budin A V, Leks A G and Sakan N M 2020 *J. Phys.: Conf. Ser.* **1556** 012082
30. Bogomaz A A, Pinchuk M E, Budin A V and Leks A G 2021 *J. Phys.: Conf. Ser.* **1787** 012058
31. Budin A V, Losev S Yu, Pinchuk M E, Rutberg F G and Savvateev A F 2006 *Instrum. Exp. Tech.* **49** 549–52
32. Emelin P Yu, Fridman B E and Rutberg P G 1993 *Instrum. Exp. Tech.* **36** 730–3

О характере проводимости молекулярного кристаллического водорода при высоких давлениях

И. М. Сaitов^{1,2}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: saitovilnur@gmail.com

Статья поступила в редакцию 14 ноября 2023 г.

Аннотация. Метод квантовой молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности используется для анализа структурных и электронных свойств кристаллического молекулярного водорода при температуре 100 К. Рассчитаны давление, парная корреляционная функция и зонная структура. Переход молекулярного кристаллического водорода из состояния полупроводника в полуметаллическое и металлическое состояния наблюдается при сжатии в диапазоне давлений 302–626 ГПа. Рассматриваются две структуры: моноклинная решетка с симметрией $C2/c$ и ромбическая решетка с симметрией $Cmca$. В диапазоне давлений 361–527 ГПа зонная структура моноклинной решетки $C2/c$ имеет характерный полуметаллический профиль с частично незаполненной валентной зоной и частично заполненной зоной проводимости. При давлениях выше 544 ГПа образуется ромбическая структура с симметрией $Cmca$. При этом более чем на два порядка уменьшается величина прямой щели, что указывает на металлический характер проводимости структуры $Cmca$. <https://doi.org/10.33849/2023309>

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема металлизации кристаллического водорода при повышении давления теоретически исследуется с 1935 года. В работе [1] предполагалось, что молекулы водорода диссоциируют, образуя объемно-центрированную кубическую кристаллическую решетку с одним протоном в элементарной ячейке при сжатии до давления 25 ГПа. В серии работ [2–6] было показано, что металлический кристаллический водород может существовать в метастабильном состоянии при понижении давления вплоть до нормального.

Существует два механизма образования металлического твердого водорода. Первый механизм соответствует предсказанию Вигнера и Хантингтона [1] и связан с диссоциацией молекул водорода с образованием атомарной решетки. Данный механизм исследован теоретически в рамках различных первопринципных подходов, основанных на теории функционала плотности (ТФП) [7–13] и квантовом методе Монте-Карло [14, 15], которые предсказывают образование атомарного кристаллического водорода в диапазоне давлений 370–500 ГПа. Экспериментально впервые образование кристаллического металлического водорода предположительно было зафиксировано в работе [16], где рассматривался коэффициент отражения твердого водорода при статическом сжатии в алмазных наковальнях при температурах 5.5 К и 83 К. При достижении давления в 495 ГПа было обнаружено резкое увеличение коэффициента отражения водорода, что интерпретировалось как возникновение металлической фазы твердого водорода.

Помимо [16] указание на металлизацию твердого водорода также были обнаружены в работах [17, 18] при давлениях 440 и 425 ГПа соответственно. Анализ результатов измерения коэффициента отражения [16] с использованием формулы Друде для расчета диэлектрической проницаемости позволил оценить плазменную частоту и плотность свободных электронов. Данный подход позволил также оценить степень ионизации, ко-

торая достигает значения близкого к 100% при давлении перехода, что указывает на то, что полученная металлическая фаза кристаллического водорода является атомарной.

Второй механизм металлизации связан с перекрытием зон проводимости и валентности, при сохранении молекулярной структуры кристалла водорода. При этом происходит появление и постепенный рост электропроводности в фазе III (при давлениях выше 200 ГПа) молекулярного кристаллического водорода. Такой механизм был исследован теоретически в рамках методов первопринципного моделирования, таких как метод ТФП и квантовый метод Монте-Карло. Работы [7, 18–32] являются примерами таких исследований.

Наиболее вероятной структурой кристаллического молекулярного водорода в фазе III является моноклинная решетка с симметрией $C2/c$ с 12 атомами в элементарной ячейке, согласно данным из работы [7]. По оценкам [13, 18–27], металлизация молекулярного кристалла водорода возникает при давлениях в диапазоне значений 250–500 ГПа. Результаты расчетов указывают на следующие наиболее вероятные структуры молекулярного металла: моноклинная решетка с симметрией $C2/c$ и две ромбические решетки $Cmca$ -12 и $Cmca$ -4, содержащие 12 и 4 атома водорода в элементарной ячейке соответственно. При этом структура $Cmca$ -4 может соответствовать метастабильному состоянию молекулярного кристаллического водорода при температуре 100 К и давлениях выше 544 ГПа, как это показано в работах [28–30].

В экспериментальных работах [17, 18] было высказано предположение, что образующееся металлическое состояние водорода сохраняет молекулярную структуру, в отличие от интерпретации, предложенной в [16]. Результаты [17], полученные на основе измерения зависимости удельного сопротивления и профилей рамановского спектра от температуры T в области параметров $T < 200$ К и $P = 195$ –480 ГПа, указывают на существование полуметаллического состояния молекулярно-

го водорода при $P = 350\text{--}440$ ГПа. В приведенном диапазоне давлений зависимость удельного сопротивления от температуры проходит через минимум, что является характерным признаком полуметалла. Абсолютные значения электропроводности, измеренные в эксперименте, также являются типичными для полуметаллов, в частности, таких как висмут [33, 34]. Профиль зависимости удельного сопротивления молекулярного кристаллического водорода от давления схож с аналогичной зависимостью для ксенона и кислорода [35–37], в которых металлизация также проходит через образование промежуточного полуметаллического состояния.

Следует заметить, что в диапазоне давлений 350–440 ГПа не наблюдается структурных изменений, и кристаллический водород остается в фазе III, с предполагаемой структурой C2/c. На рамановском спектре при давлениях выше 440 ГПа происходит исчезновение пика, соответствующего молекуле водорода. По мнению авторов [17], это может служить указанием на дальнейшее преобразование как в хороший молекулярный металл, так и в атомное состояние.

В эксперименте [18] наблюдалось резкое уменьшение прямой щели от 0.6 эВ до 0.1 эВ при давлении 425 ГПа и температуре 80 К, что является указанием на образование металлического состояния. Результаты измерений [18] достаточно хорошо согласуются с расчетами [15], что указывает на возможный переход диэлектрической молекулярной структуры с симметрией C2/c в металлическое состояние с ромбической структурой Cmca-12 молекулярного кристаллического водорода.

В данной работе представлены результаты изучения механизма проводимости для кристаллических молекулярных структур водорода, полученных в работах [28–30]: моноклинной структуры с симметрией C2/c и ромбической структуры с симметрией Cmca-4, на основе расчета зонной структуры и анализа зависимости прямой и непервой щели от давления. Следует заметить, что анализируемые в настоящей работе структуры при давлениях выше 300 ГПа получены в рамках метода квантовой молекулярной динамики (КМД), в отличие от упомянутых ранее теоретических работ [13, 18–27]. В разделе 2 описан метод расчета на основе КМД. Уравнение состояния и структурные свойства кристаллического водорода в диапазоне давлений 302–626 ГПа рассматриваются в разделе 3. Анализ зависимости прямой и непервой щели на уровне Ферми между зонами проводимости и валентной зоной для полупроводниковых и полуметаллических состояний представлен в разделе 4. Металлические состояния, соответствующие структуре Cmca-4, рассматриваются в разделе 5. Обсуждение результатов представлено в разделе 6. В разделе 7 приведены выводы.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Применяется метод КМД в рамках ТФП, реализованный в пакете VASP [38]. Расчеты проводятся в области плотностей водорода от 1.14 г/см³ до 1.56 г/см³. Количество частиц в расчетной ячейке, находящейся в периодических граничных условиях, 192. Начальная конфигурация является моноклинной решеткой с симметрией C2/c с 12 атомами водорода в элементарной ячейке. Параметры данной ячейки взяты из работы [7].

Расчет проводится в два этапа. На первом этапе рассчитываются траектории протонов в рамках КМД. В течение первых 1000 шагов по времени система выводится на равновесие. На равновесном участке траектории проводится расчет парной корреляционной функции протонов (ПКФ) и давления на каждом шаге по времени. Результаты усредняются по набору равновесных ионных конфигураций. В зависимости от плотности частиц в расчетной ячейке траектории насчитывают от 10000 до 20000 шагов с шагом 0.5 фс, внутри которых выделяется от 1000 до 2000 конфигураций, по которым усредняются ПКФ и давление.

Расчеты проводятся для канонического ансамбля при температуре 100 К. Температура ионов регулируется посредством термостата Ноэ-Хувера [39, 40]. Равная ей температура электронов задается как параметр распределения Ферми–Дирака, определяющего заселенность электронных уровней.

Решение системы уравнений Кона–Шема находится в базисе плоских волн с параметром ограничения $E_{cut} = 1200$ эВ, что является достаточным для достижения сходимости результатов расчета. При расчете давления и ПКФ используется потенциал спроектированных присоединенных волн PAW (Projector Augmented Wave) с обменно-корреляционным функционалом в приближении обобщенных градиентов с параметризацией PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [41]. Число k -точек в зоне Бриллюэна выбиралось равным 27, что обеспечивает сходимость результатов расчета давления. Сходимость значений давления также исследовалась по количеству частиц в расчетной ячейке: при увеличении числа атомов водорода до 768 давление остается таким же, как при 192 частицах.

В качестве начальной была выбрана плотность, равная 1.14 г/см³. Последующие плотности получаются изотропным уменьшением объема начальной ячейки. Исследуемый диапазон плотностей водорода $\rho = 1.14\text{--}1.56$ г/см³. Равновесные структуры, обсуждаемые ниже, образуются в процессе релаксации молекулярно-динамической траектории при постоянном объеме и температуре. Группы симметрии и элементарные ячейки усредненных по времени структур определяются с использованием кода FINDSYM [42].

На втором этапе для полученных структур проводится расчет зонной структуры и электропроводности. Рассматриваются две структуры кристаллического молекулярного водорода: моноклинная с симметрией C2/c с 12 атомами в элементарной ячейке и ромбическая с симметрией Cmca с 4 атомами в элементарной ячейке. Расчеты зонной структуры проводятся для ячеек с 12 атомами в структуре с симметрией C2/c и 8 атомами в структуре с симметрией Cmca. Электропроводность рассчитывается по формуле [43, 44]

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3m^2 \omega V} \sum_{\mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} \sum_{n,n'=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 [f(E_{n,\mathbf{k}}) - f(E_{n',\mathbf{k}})] \times |\langle \Psi_{n',\mathbf{k}} | \nabla_{\alpha} | \Psi_{n,\mathbf{k}} \rangle|^2 \delta(E_{n',\mathbf{k}} - E_{n,\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (1)$$

где e — элементарный заряд, m — масса электрона, V — объем системы, \hbar — постоянная Планка. Суммирование проводится по всем состояниям n и n' и по всем k -точкам в зоне Бриллюэна, с учетом веса k -точки $w_{\mathbf{k}}$. Множитель 2, стоящий перед $w_{\mathbf{k}}$, учитывает вырож-

дение по спину. Суммирование по индексу α является усреднением по трем пространственным координатам. Заселенность уровней $f(E_{n,\mathbf{k}})$ определяется распределением Ферми. Волновые функции $\Psi_{n,\mathbf{k}}$ являются решением системы уравнений Кона–Шема, им соответствуют уровни энергии $E_{n,\mathbf{k}}$. Статическая электропроводность $\sigma(0)$ рассчитывается как предел $\lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma(\omega)$.

На данном этапе используется гибридный нелокальный функционал HSE (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) [45], обменная часть которого содержит три четверти обмена функционала PBE и четверть обмена Хартри–Фока, что позволяет более точно рассчитывать величину щели между валентной зоной и зоной проводимости. Задается сетка из $12 \times 12 \times 12$ \mathbf{k} -точек, что обеспечивает сходимость результатов расчета.

3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРА

Результат расчета зависимости давления P от плотности ρ при температуре 100 К представлен на рисунке 1 (а). В диапазоне плотностей от 1.14 до 1.45 г/см³ кристаллический молекулярный водород сохраняет моноклинную структуру C2/c. Точки, соответствующие данной структуре, обозначены треугольниками. При значении плотности 1.47 г/см³ происходит изменение структуры с моноклинной на ромбическую с группой симметрии Cmca с 4 атомами в элементарной ячейке (ромбы на рисунке 1 (а)). Следует заметить, что данный переход является структурным, так как в данном случае не наблюдается скачка плотности. Более подробно результаты расчета изотермы $T = 100$ К, включая переход в атомарное состояние, обсуждаются в работе [29]. В настоящей работе рассматривается только молекулярная ветвь данной изотермы; для структур при значениях плотности, представленных на рисунке 1 (а), проводится расчет зонной структуры и анализ характера проводимости.

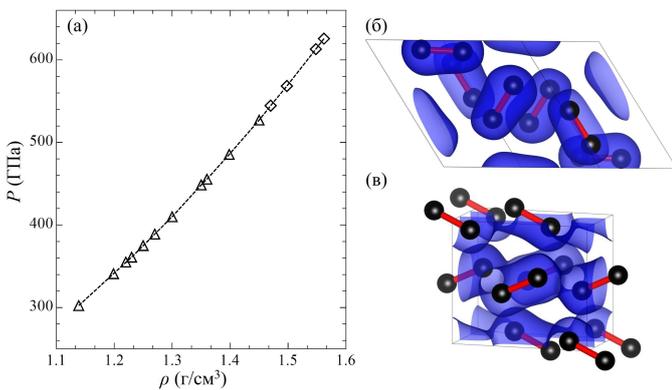


Рисунок 1. а) — Изотерма 100 К молекулярного кристаллического водорода: треугольники соответствуют моноклинной структуре с симметрией C2/c, ромбы — ромбическая структура с симметрией Cmca. Пространственное расположение атомов водорода в элементарных ячейках структур C2/c — б) и Cmca — в). Синим изображена изоповерхность электронной плотности при значении 0.8 \AA^{-3} .

Пространственное расположение атомов водорода в элементарных ячейках молекулярных фаз с симметрией C2/c и Cmca-4 при $\rho = 1.14 \text{ г/см}^3$ и $\rho = 1.562 \text{ г/см}^3$ показано на рисунках 1 (б) и (в) соответственно. На молекулярный характер представленных структур также указывает форма изоповерхности электронной плотности со значением 0.8 \AA^{-3} . При сжатии и переходе в структуру с симметрией Cmca кристаллический водород остается молекулярным, при этом происходит увеличение значения электронной плотности в пространстве между молекулами и наблюдается перекрытие на уровне 0.8 \AA^{-3} , как это можно заметить из рисунка 1 (в).

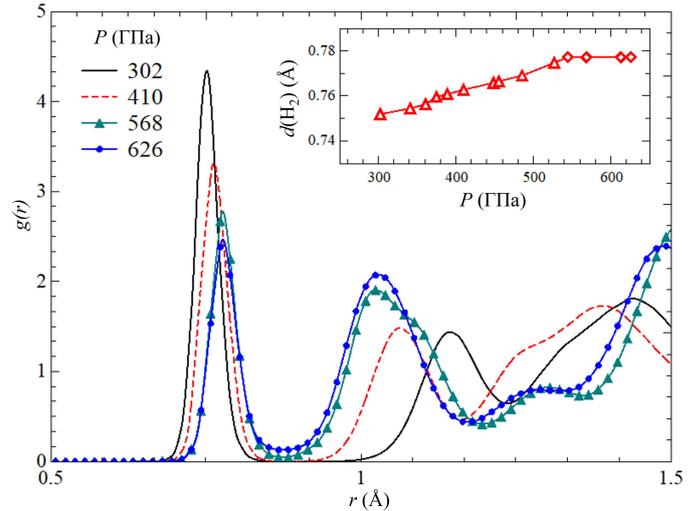


Рисунок 2. ПКФ молекулярного кристаллического водорода при различных значениях давления. Вставка: зависимость положения первого максимума ПКФ от давления.

Соответствующие полученным структурам ПКФ $g(r)$ при различных значениях давления показаны на рисунке 2. Видно, что первый пик ПКФ при давлении 302 ГПа находится на расстоянии $d(\text{H}_2) = 0.75 \text{ \AA}$, близком к характерному межатомному расстоянию в молекуле водорода 0.74 \AA в основном состоянии. При сжатии в структуре C2/c происходит плавное увеличение расстояния $d(\text{H}_2)$, соответствующего первому максимуму ПКФ. Как видно из вставки на рисунке 2 величина $d(\text{H}_2)$ достигает значения 0.78 \AA при образовании структуры Cmca при давлении 544 ГПа и далее остается неизменной при сжатии до 626 ГПа. Таким образом, при сжатии решетки C2/c наблюдается незначительное увеличение межатомного расстояния в молекуле водорода от 0.75 \AA до 0.78 \AA . При этом в ромбической структуре Cmca данная величина остается неизменной при увеличении давления.

4. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ И ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ

Для анализа характера проводимости рассматриваемых структур проведен расчет зонной структуры. Для обсуждения представленных далее результатов необходимо пояснить понятия прямой и непрямой щели между зонами валентности и проводимости. Непрямую щель Δ_I можно определить как минимум разницы границ зон проводимости $E_c(\mathbf{k})$ и валентности $E_v(\mathbf{k})$,

при условии, что минимум спектра зоны проводимости и максимум зоны валентности соответствуют разным \mathbf{k} -векторам в зоне Бриллюэна. Таким образом, Δ_I можно записать в виде

$$\Delta_I = \min_{i \neq j} (E_c(\mathbf{k}_i) - E_v(\mathbf{k}_j)). \quad (2)$$

В данном случае переход электрона из зоны проводимости в валентную зону сопровождается изменением импульса $\hbar\Delta\mathbf{k} = \hbar(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i)$. При этом в процессе поглощения энергии, кроме электрона и фотона, участвует фон, который забирает дополнительный импульс.

Если переход происходит без изменения импульса, что эквивалентно случаю, когда минимум спектра зоны проводимости и максимум спектра валентной зоны соответствуют одной и той же \mathbf{k} -точке в зоне Бриллюэна, щель является прямой. Прямую щель Δ_D можно выразить как

$$\Delta_D = \min_{i=j} (E_c(\mathbf{k}_i) - E_v(\mathbf{k}_j)). \quad (3)$$

Для случая полупроводника величины обеих щелей отличны от нуля: $\Delta_I \neq 0$ и $\Delta_D \neq 0$. При условии $\Delta_I < \Delta_D$ полупроводник является непрямозонным. В обратном случае $\Delta_I \geq \Delta_D$ — прямозонным.

В металлах и полуметаллах запрещенная зона отсутствует, т.е. всегда выполнено условие $\Delta_I = 0$. В металле также отсутствует и прямая щель $\Delta_D = 0$. В полуметалле характерно наличие прямой щели ($\Delta_D \neq 0$) между зоной проводимости и валентной зоной по всем направлениям вектора \mathbf{k} в зоне Бриллюэна. Таким образом, происходит перекрытие валентной зоны в одном или нескольких секторах вектора \mathbf{k} с зоной проводимости в одном или нескольких других секторах вектора \mathbf{k} . Вследствие этого электроны, оказавшиеся в валентной зоне выше уровня Ферми, “перетекают” в области зоны проводимости, оказавшиеся ниже уровня Ферми. Образующиеся при этом дырочный “карман” или “карманы” в валентной зоне и электронный “карман” или “карманы” в зоне проводимости являются признаками полуметалла. Такой вид зонной структуры полуметалла отличает его от металла, где валентная зона заполнена полностью [33, 46–53]. Объемы электронных и дырочных “карманов” определяют величину электропроводности полуметалла [47].

Моноклинная структура с симметрией C2/c молекулярного кристаллического водорода является устойчивой при температуре 100 К в диапазоне давлений от 302 до 544 ГПа, как видно из рисунка 1. Зонная структура для данной решетки при давлении 302 ГПа представлена на рисунке 3. Значения энергии E отсчитываются от энергии Ферми E_f .

Значения прямой и не прямой щели при давлении 302 ГПа равны $\Delta_I = 0.802$ эВ и $\Delta_D = 2.96$ эВ (в \mathbf{k} -точке, близкой к Z). Размер щели заметно превышает величину температуры $k_B T = 0.0086$ эВ, что обуславливает низкое значение электропроводности $\sigma(0) = 0.58$ (Ом·см)⁻¹, рассчитанное по формуле (1).

При расчете зонной структуры рассматривалось 12 электронных орбиталей, что при заданных условиях соответствовало решению системы уравнений Кона–Шэма с 7 заполненными и 5 незаполненными орбиталями. Для нахождения прямой щели находился минимум разности

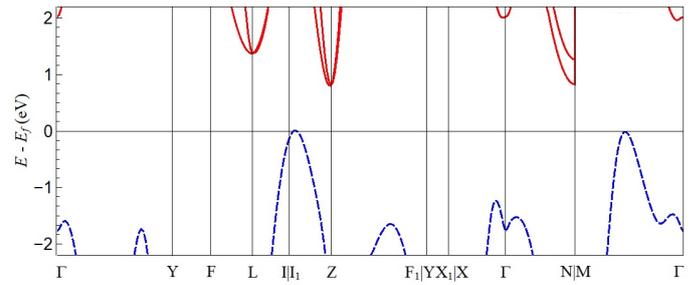


Рисунок 3. Зонная структура решетки C2/c при давлении 302 ГПа. Красные сплошные линии соответствуют зоне проводимости, синие пунктирные линии — валентной зоне.

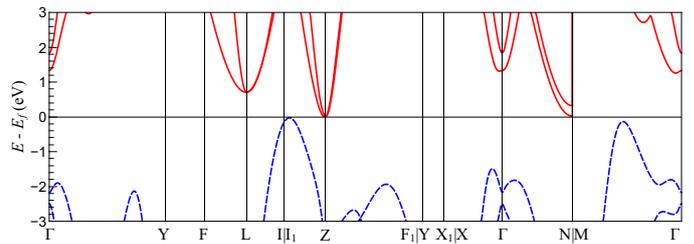


Рисунок 4. Зонная структура решетки C2/c при значении давления 361 ГПа. Обозначения аналогичны представленным на рисунке 3.

между спектром последней заполненной и первой незаполненной электронной орбитали. В данном случае рассматривалась разница между 8 и 7 орбиталями и значения прямой щели определялись как

$$\Delta_D = \min_{i=j} (E_8(\mathbf{k}_i) - E_7(\mathbf{k}_j)).$$

Из рисунка 4 видно, что при давлении 361 ГПа не прямая щель закрывается. Величина прямой щели при этом уменьшается до 2.5 эВ. Таким образом, в диапазоне давлений 302–361 ГПа кристаллический молекулярный водород является непрямозонным полупроводником.

При сжатии до давлений выше 361 ГПа возникает перекрытие зоны проводимости и валентной зоны. При этом валентная зона становится частично незаполненной и за этот счет зона проводимости оказывается частично заполненной. Как можно видеть из рисунка 5 при возрастании давления до 527 ГПа величина перекрытия зон возрастает до значения 2.7 эВ, при этом величина прямой щели уменьшается до 0.654 эВ. Полученный профиль зонной структуры указывает на образование полуметаллического состояния.

При переходе в полуметаллическое состояние наблюдается рост значений электропроводности. При $P = 410$ ГПа рассчитанное по формуле (1) значение электропроводности $\sigma = 12.7$ (Ом·см)⁻¹, что уже более чем на порядок больше значения при давлении 302 ГПа. Значение электропроводности, полученное при давлении 410 ГПа, является типичным для полуметаллов [33, 34].

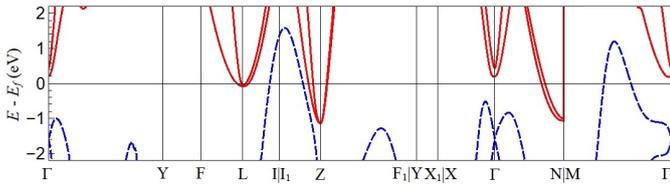


Рисунок 5. Зонная структура решетки $C2/c$ при давлении 527 ГПа. Обозначения аналогичны представленным на рисунке 3.

5. МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ВОДОРОД

При значении плотности 1.47 г/см^3 и давлении 544 ГПа происходит изменение структуры молекулярного водорода с моноклинной на ромбическую с группой симметрии $Cmca$ с 4 атомами в элементарной ячейке. Такая структура молекулярного водорода существует при температуре 100 К в диапазоне давлений от 544 до 626 ГПа. В этом диапазоне давлений электропроводность заметно больше в сравнении с $C2/c$ и возрастает до значения $\sigma = 1200 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при давлении 626 ГПа.

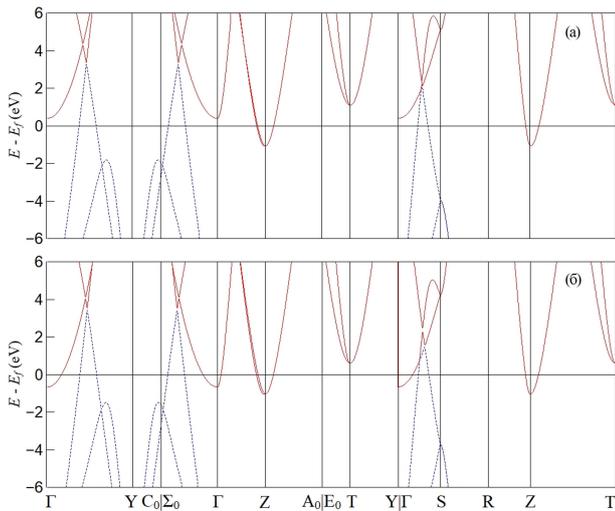


Рисунок 6. Зонная структура решетки $Cmca$ при давлениях а) — 544 ГПа, б) — 626 ГПа. Обозначения аналогичны представленным на рисунке 3.

Как видно из рисунка 6 в структуре $Cmca$ -4 при давлениях 544 и 626 ГПа возникает перекрытие валентной зоны и зоны проводимости, причем валентная зона оказывается частично незаполненной, а дно зоны проводимости — частично заполненным, так же, как и в случае моноклинной структуры с симметрией $C2/c$ в диапазоне давлений от 361 до 527 ГПа. Однако в отличие от $C2/c$, в структуре $Cmca$ происходит закрытие прямой щели. Таким образом, кристаллический молекулярный водород со структурой $Cmca$ -4 в диапазоне $P = 544\text{--}626$ ГПа является металлом. Причем, как можно видеть из рисунка 1, формирование металлического состояния связано с изменением структуры, происходящим без скачка плотности.

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе анализа результатов расчета зонной структуры и зависимости величины прямой и непервой щели от давления, представленной на рисунке 7, в диапазоне $P = 302\text{--}626$ ГПа можно выделить три области с различным типом проводимости. Моноклинная структура с симметрией $C2/c$ при давлениях 302–361 ГПа является непрямозонным полупроводником. При давлениях выше 361 ГПа образуется полуметаллическое состояние структуры $C2/c$. При плотности 1.47 г/см^3 и соответствующем давлении 544 ГПа происходит образование ромбической структуры с симметрией $Cmca$ -4 и закрытие прямой щели, что указывает на металлический характер проводимости структуры $Cmca$ -4 в диапазоне давлений 544–626 ГПа.

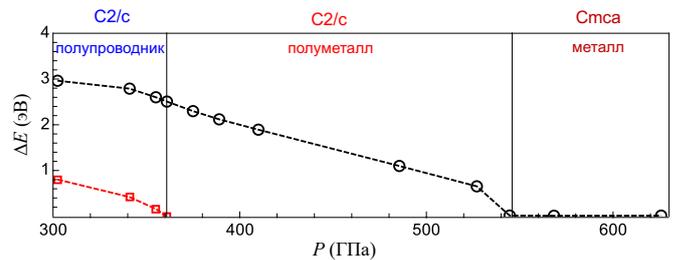


Рисунок 7. Зависимость прямой (черные круги, соединенные пунктирной линией) и непервой (красные квадраты, соединенные пунктирной линией) от давления. Черные вертикальные линии ограничивают области проводника, полуметалла и металла.

Полученное давление перехода в полуметаллическое состояние структуры $C2/c$ близко к экспериментально измеренному значению 350 ГПа [17].

Наблюдаемое образование металлической структуры $Cmca$ -4 хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями [12–15, 20–27, 54]. Следует отметить, что при молекулярно-динамическом моделировании образования металлической ромбической структуры $Cmca$ -12, рассмотренной в [20–26, 54], не наблюдается.

Согласно оценкам, полученным в [29, 30], структуры, возникающие при давлениях выше 487 ГПа являются метастабильными. Таким образом, полуметаллическое состояние с симметрией $C2/c$ является метастабильным в диапазоне давлений от 487 до 544 ГПа. Молекулярная металлическая фаза $Cmca$, существующая по результатам расчетов в диапазоне давлений 544–626 ГПа, полностью расположена в метастабильной области.

7. ВЫВОДЫ

В рамках КМД проведено моделирование изменения структуры и исследован характер проводимости молекулярного кристаллического водорода. Проведен расчет давления, ПКФ протонов, зонной структуры и электропроводности при температуре 100 К в диапазоне плотностей водорода от 1.14 до 1.562 г/см^3 . Сделаны следующие выводы.

1. При сжатии структуры с симметрией $C2/c$ наблюдается увеличение межатомного расстояния в молекуле водорода от 0.75 до 0.78 \AA . В ромбической структуре

- с симметрией C_{2v} -4 данный параметр равен 0.78 \AA и остается неизменным при сжатии до 626 ГПа.
- Молекулярный кристалл с симметрией C_{2v} является непрямозонным полупроводником в диапазоне давлений $P = 302\text{--}361$ ГПа.
 - Непрерывный переход из состояния непрямозонного полупроводника в полуметалл наблюдается в решетке C_{2v} при давлении 361 ГПа. Значение давления перехода в полуметаллическое состояние, полученное в работе, достаточно близко к измеренному давлению образования полуметалла 350 ГПа [17].
 - Непрерывный переход от полуметаллического состояния со структурой C_{2v} к металлическому состоянию со структурой C_{2v} -4 обнаружен при давлении 544 ГПа. Таким образом, полученные результаты показывают, что переход от полупроводникового молекулярного кристаллического водорода к металлическому состоянию при сжатии происходит через промежуточное полуметаллическое состояние.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-01129-23-00).

Расчеты были проведены и использованием ресурсов МСЦ РАН и Суперкомпьютерного центра ОИВТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wigner E and Huntington H B 1935 *J. Chem. Phys.* **3** 764–770
- Каган Ю и Бровман Е Г 1971 *УФН* **105** 777–779
- Бровман Е Г, Каган Ю и Холас А 1972 *ЖЭТФ* **61** 2429–2458
- Бровман Е Г, Каган Ю и Холас А 1972 *ЖЭТФ* **62** 1492–1501
- Бровман Е Г, Каган Ю, Холас А и Пушкарев В В 1973 *Письма в ЖЭТФ* **18** 269–273
- Каган Ю, Пушкарев В В и Холас А 1977 *ЖЭТФ* **73** 967–987
- Pickard C J and Needs R J 2007 *Nat. Phys.* **3** 473–476
- McMahon J M and Ceperley D M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 165302
- Кудряшов Н А, Кутуков А А и Мазур Е А 2016 *Письма в ЖЭТФ* **104** 488–493
- Дегтяренко Н Н, Мазур Е А и Гришаков К С 2017 *Письма в ЖЭТФ* **105** 624–630
- Кудряшов Н А, Кутуков А А и Мазур Е А 2017 *Письма в ЖЭТФ* **105** 424–429
- Zhang X W, Wang E G and Li X Z 2018 *Phys. Rev. B* **98** 134110
- Rillo G, Morales M A, Ceperley D M and Pierleoni C 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 102314
- Azadi S, Monserrat B, Foulkes W M C and Needs R J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 165501
- McMinis J, Clay R C, Lee D and Morales M A 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 105305
- Dias R P and Silvera I F 2017 *Science* **355** 715–718
- Eremets M I, Drozdov A P, Kong P P and Wang H 2019 *Nat. Phys.* **15** 1246–1249
- Loubeyre P, Occelli F and Dumas P 2020 *Nature* **577** 631–635
- Johnson K A and Ashcroft N W 2000 *Nature* **403** 632–635
- Cudazzo P, Profeta G, Sanna A, Floris A, Continenza A, Massidda S and Gross E K U 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 257001
- Pickard C J, Martinez-Canales M and Needs R J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 214114
- Goncharov A F, Tse J S, Wang H, Yang J, Struzhkin V V, Howie R T and Gregoryanz E 2013 *Phys. Rev. B* **87** 024101
- Azadi S, Foulkes W M C and Kühne T D 2013 *New J. Phys.* **15** 113005
- Drummond N D, Monserrat B, Lloyd-Williams J H, Ríos P L, Pickard C J and Needs R J 2015 *Nat. Comm.* **6** 7794
- Monserrat B, Needs R J, Gregoryanz E and Pickard C J 2016 *Phys. Rev. B* **94** 134101
- Azadi S, Drummond N D and Foulkes W M C 2017 *Phys. Rev. B* **95** 035142
- Azadi S, Singh R and Kühne T D 2018 *J. Comp. Chem.* **39** 262–268
- Норман Г Э и Сайтов И М 2019 *ДАН* **485** 676–681
- Сайтов И М 2019 *Письма в ЖЭТФ* **110** 184–189
- Сайтов И М 2020 *ЖЭТФ* **157** 504–512
- Норман Г Э и Сайтов И М 2020 *Письма в ЖЭТФ* **111** 175–180
- Dogan M, Oh S and Cohen M L 2021 *J. Phys.: Condens. Matter* **33** 03LT01
- Дорофеев Е А и Фальковский Л А 1984 *ЖЭТФ* **87** 2202–2213
- Brown P, Semeniuk K, Vasiljkovic A and Grosche F M 2015 *Phys. Procedia* **75** 29–33
- Shimizu K 2018 *Phys. C* **552** 30–33
- Eremets M I, Gregoryanz E A, Struzhkin V V, Mao H K, Hemley R J, Mulders N and Zimmerman N M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2797–2800
- Koufos A P and Papaconstantopoulos D A 2015 *J. Supercond. Novel Magn.* **28** 3525–3533
- Kresse G and Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558–561
- Nosé S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511–519
- Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695–1697
- Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865–3868
- Stokes H T and Hatch D M 2005 *J. Appl. Crystallogr.* **38** 237–238
- Kubo R 1957 *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** 570–586
- Greenwood D A 1958 *Proc. Phys. Soc.* **71** 585
- Heyd J, Scuseria G E and Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207–8215
- Ashcroft N and Mermin N 1976 *Solid State Physics* HRW international editions (Holt, Rinehart and Winston)
- Ziman J M 1972 *Principles of the Theory of Solids* 2nd ed (Cambridge University Press)
- Волков Б А и Фальковский Л А 1983 *ЖЭТФ* **85** 2135–2151
- Фальковский Л А 1986 *УФН* **149** 336–339
- Фальковский Л А 1986 *Физика тверд. тела* **28** 270–272
- Wan X, Turner A M, Vishwanath A and Savrasov S Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205101
- Weng H, Fang C, Fang Z, Bernevig B A and Dai X 2015 *Phys. Rev. X* **5** 011029
- Shekhar C et al 2015 *Nat. Phys.* **11** 645–649
- Lebègue S, Moyses Araujo C, Kim D Y, Ramzan M, Mao H and Ahuja R 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109** 9766–9769

Распространение моноэнергетического цилиндрического пучка релятивистских электронов в вакууме

С. В. Кузнецов¹ и Н. Е. Андреев^{1,2}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: svk@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 17 сентября 2023 г.

Аннотация. Аналитически исследован процесс распространения моноэнергетического пучка электронов в вакууме. Определено влияние на распространение пучка в вакууме таких его характеристик, как заряд и энергия пучка. Важным следствием полученного общего соотношения для угла разлета электронов моноэнергетического первоначально однонаправленного пучка за счет кулоновских сил расталкивания является ограничение угла разлета, определяемого только начальной энергией электронов пучка. Для обсуждаемых параметров экспериментов показана малая роль электростатического расталкивания релятивистских электронов пучка, ускоренных в режиме прямого лазерного ускорения, при их транспортировке в вакуумной камере. <https://doi.org/10.33849/2023310>

1. ВВЕДЕНИЕ

Сильноточные релятивистские электронные пучки, создаваемые с помощью интенсивных лазерных импульсов, являются перспективным инструментом для создания сверхкоротких ярких источников гамма-излучения и нейтронов с энергией МэВ-ного диапазона для диагностики вещества в экстремальных состояниях и приложений в лабораторной астрофизике и медицине [1–3]. Новые результаты в области лазерной генерации пучков электронов в диапазоне энергий до нескольких десятков МэВ при интенсивности лазера $\sim 10^{19}$ Вт/см² показывают, что такие электронные пучки могут быть получены с помощью уже существующих лазерных систем суб-петаваттного класса мощности [4–6].

В настоящей работе рассматривается распространение в вакуумной камере и изменение характеристик пучка релятивистских электронов на пути от плазменной мишени, в которой происходит его генерация, до регистрирующей пучок электронов аппаратуры или до образца, который подвергается облучению электронами. Основное внимание направлено на исследование угловых характеристик расплывающегося в поперечном направлении пучка и определение их зависимости от начальных параметров с целью выявления их роли в проводимых экспериментах по генерации сильноточных пучков релятивистских электронов.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Характеристикой, представляющей интерес для практических приложений, является угловое расплывание цилиндрического электронного пучка, генерируемого плазменной мишенью, при его распространении в вакуумной камере до облучаемого объекта. Процесс расплывания в поперечном к оси пучка направлении зависит от таких основных параметров пучка, как его характерные размеры (длина и радиус), заряд пучка и энергия составляющих пучок электронов. Электроны, вылетающие из мишени, генерирующей пучок, имеют некоторый разброс по энергии и распределение по углу относительно оси пучка, что также влияет на угловые

характеристики пучка в процессе распространения, но на данном этапе для упрощения теоретического исследования этими факторами будем пренебрегать.

Будем считать, что из мишени в вакуумную камеру вылетает осесимметричный однородный в продольном направлении цилиндрический пучок с распределением электронов в поперечном сечении

$$n(r) = n_0 \exp(-r^2/a^2). \quad (1)$$

Концентрация на оси пучка n_0 определяется при заданной конечной длине пучка L характерной величиной его поперечного радиуса a и общим числом электронов N_e . В дальнейшем в теоретическом анализе рассматривается модель бесконечно длинного пучка заданной концентрации. На практике такая модель применима для пучков, у которых их длина много больше поперечного размера $L \gg a$. Будем считать в момент вылета из мишени пучок моноэнергетическим и однонаправленным, так что все электроны пучка имеют одинаковую скорость $u_z = c\sqrt{1 - m^2c^4/E_{inj}^2}$ вдоль оси распространения пучка OZ , где E_{inj} — полная энергия вылетающего электрона.

Известно [7–13], что объемный заряд пучка вызывает расталкивание составляющих его электронов, а ток, возникающий вследствие их движения, взаимно притягивает электроны. Для упрощения аналитического исследования траекторий релятивистских электронов удобнее перейти в движущуюся вдоль оси OZ со скоростью $V = u_z$ систему координат, в которой отсутствует магнитное поле, генерируемое пучком. В этой системе координат движение электрона становится строго поперечным и осуществляется только за счет расталкивания объемного заряда пучка. Для основной массы электронов, находившихся первоначально на расстоянии $r_0 \leq a$ от оси пучка, можно записать приближенное уравнение движения в следующей форме [9, 13]

$$\frac{dp_{\perp}(r \geq r_0)}{dt'} = \frac{2\pi a^2 e^2 n'_0}{r} \eta(r_0), \quad (2)$$

где e — заряд электрона, t' — время и n'_0 — концентрация электронов пучка в движущейся системе отсчета, p_\perp и r — поперечный импульс электрона и его текущее расстояние от оси пучка (эти величины не изменяются при релятивистском преобразовании системы координат),

$$\eta(r_0) = 1 - \exp(-r_0^2/a^2) \quad (3)$$

доля электронов, ограниченных цилиндрической поверхностью радиуса r_0 , от полной величины их погонной концентрации в пучке $\pi a^2 n_0$.

Уравнение (2) имеет интеграл, соответствующий закону сохранения энергии электрона, движущегося в потенциальном поле заряда цилиндрического пучка бесконечной длины:

$$E' = mc^2 \sqrt{1 + \frac{p_\perp^2}{m^2 c^2}} = mc^2 \left\{ 1 + 2 \frac{\nu}{\gamma} \eta(r_0) \ln \left(\frac{r}{r_0} \right) \right\}, \quad (4)$$

где $\nu = \pi a^2 n_0 e^2 / (mc^2)$ — так называемый “погонный электрон” или параметр Будкера [8, 11], $\beta = u_z/c$, $\gamma = 1/\sqrt{1 - \beta^2} = E_{inj}/(mc^2)$ — гамма-фактор преобразования между системами координат, определяемый начальной энергией электронов пучка.

Согласно соотношению (4) траектория электрона $r(z)$ в лабораторной системе в неявном виде выражается формулой:

$$z = z_0 + r_0 \sqrt{\gamma^2 - 1} \int_1^{r/r_0} \frac{dx}{\sqrt{1 - 1/\left[2 \frac{\nu}{\gamma} \eta(r_0) \ln(x) + 1\right]^2}}, \quad (5)$$

где z_0 — начальное положение электрона пучка по оси OZ .

В пределе, когда поперечное движение электронов в пучке является нерелятивистским, что соответствует условию $E' - mc^2 \ll mc^2$ или

$$2 \frac{\nu}{\gamma} \eta(r_0) \ln \left(\frac{r}{r_0} \right) \ll 1 \quad (6)$$

получается решение вида:

$$z = z_0 + r_0 \sqrt{\gamma^2 - 1} \int_1^{r/r_0} dx \left\{ 4 \frac{\nu}{\gamma} \eta(r_0) \ln(x) \right\}^{-1/2}, \quad (7)$$

которое совпадает с известным решением [9, 13].

Из решений (5) и (7) следует, что угол наклона траектории электрона θ относительно оси OZ изменяется в процессе его движения. Общая формула для определения этого угла в зависимости от расстояния релятивистского электрона от оси OZ имеет форму:

$$\theta(r) = \arctg(p_\perp/p_z) = \arctg \left(\sqrt{\frac{1 - (mc^2/E'(r))^2}{\gamma^2 - 1}} \right), \quad (8)$$

которая при нерелятивистском движении электрона в поперечном направлении приобретает вид:

$$\theta(r) = \arctg \left(\sqrt{4 \frac{\nu}{\gamma(\gamma^2 - 1)} \eta(r_0) \ln \left(\frac{r}{r_0} \right)} \right). \quad (9)$$

Для однородного цилиндрического пучка радиуса a (когда вместо соотношений (1) и (3) имеем $n(r) = n_0 = const$, $r \leq a$; $\eta(r_0 = a) = 1$) в работе [11] для оценки угла траектории граничного ($r=a$) электрона предложена упрощенная формула $\theta = \arctg \left(\sqrt{4\nu/(\gamma^3\beta^2)} \right)$, которая следует из (9) в пренебрежении слабой логарифмической зависимостью угла отклонения от радиуса. Очевидно, что согласно (6) эта формула применима к пучкам, удовлетворяющим условию $\nu/\gamma \ll 1$, которые в работе [11] определяются как слаботочные.

Важным следствием общего соотношения (8) для угла разлета электронов моноэнергетического первоначально однонаправленного пучка за счет кулоновских сил расталкивания является ограничение угла разлета, определяемого начальной энергией электронов пучка:

$$\theta(r) < \arctg \left(\sqrt{1/(\gamma^2 - 1)} \right) = \arctg \left(\frac{1}{\gamma\beta} \right). \quad (10)$$

При этом для пучка ультрарелятивистских электронов, когда $\gamma \gg 1$, угол разлета не превышает малой величины $\theta \cong 1/\gamma$. Отметим, что при увеличении в результате разлета поперечного импульса электронов пучка до ультрарелятивистских значений, когда $p_\perp \gg mc$, $E' \gg mc^2$, угол разлета электронов, согласно (8), приближается асимптотически к значению $\theta = 1/\gamma$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Ниже приведены результаты расчета динамики разлета электронов релятивистского сильноточного пучка согласно формулам (5) и (8) для параметров, отвечающих экспериментам [4, 5]. Измеренная в эксперименте температура релятивистских электронов узконаправленного пучка, подтвержденная полномасштабным 3D PIC-моделированием, составляет $T_h = 12.5$ МэВ. При этом количество электронов с энергией $E_e > 7.5$ МэВ в пучке равно $N_e = 3 \times 10^{11}$, что отвечает заряду $Q_e \approx 50$ пС, а средняя энергия электронов с $E_e > 7.5$ МэВ равна 20 МэВ.

Эти характеристики ($N_e = 3 \times 10^{11}$, $E_{inj} = 20$ МэВ) при длине пучка $L = 210$ мкм, определяемой длительностью лазерного импульса 700 фс, взяты в качестве исходных параметров для расчета. На рисунках 1 и 2 для электрона с характерным начальным расстоянием от оси пучка ($r_0 = a$) приведены зависимости угла наклона его траектории к оси OZ (8), а также пройденного им расстояния вдоль оси OZ (5), от нормированного расстояния r/a от оси пучка.

Более детальное изображение начального этапа разлета пучка, проиллюстрированное на рисунке 2, показывает, что выход на почти прямолинейную траекторию разлета (за счет медленной зависимости логарифмического слагаемого в (5)) происходит достаточно быстро, уже при увеличении характерного радиуса пучка в несколько раз. Для выбранных параметров расчета, на всей длине распространения пучка на рисунке 1 условие малости радиуса пучка по сравнению с его

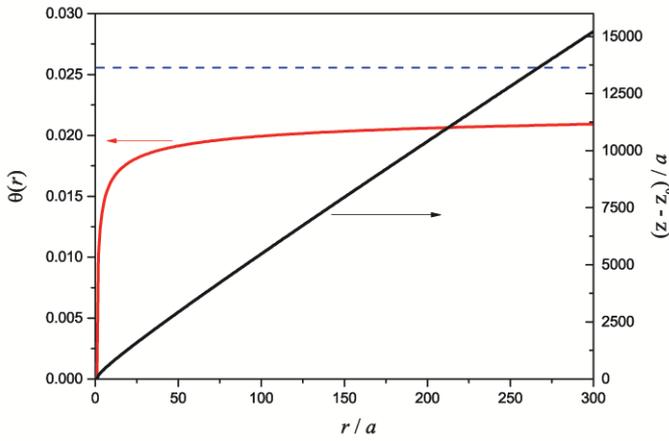


Рисунок 1. Траектория (черная линия, правая ось) характерного электрона пучка ($r_0 = a$) и ее угол наклона в радианах к оси пучка (красная линия, левая ось) в зависимости от нормированного расстояния электрона r/a от оси пучка. Пунктир — асимптотический угол траектории (10).

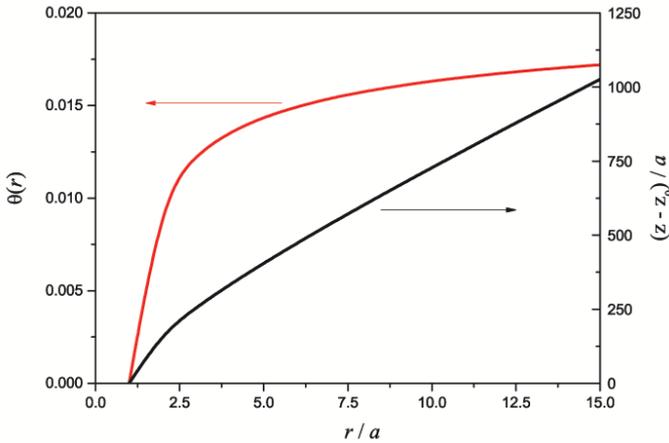


Рисунок 2. Начальный этап разлета. Обозначения те же, что на рисунке 1.

длиной выполняется в движущейся “собственной” системе отсчета при начальном характерном радиусе пучка $a \approx 10$ мкм, определяемом радиусом фокусировки лазерного импульса [5].

Следует подчеркнуть, что даже при достижении асимптотического значения угла разлета $\theta = 1/\gamma$, наибольшего для моноэнергетического пучка при отсутствии начального углового разброса, это значение ($\theta = 1/\gamma \approx 1.5^\circ$) оказывается намного меньше измеренного в эксперименте угла разлета пучка $\approx 13^\circ$. Измеренное значение угла разлета, подтвержденное полномасштабным 3D PIC-моделированием эксперимента, обусловлено значительными поперечными импульсами и соответствующим угловым разбросом электронов пучка, генерируемых в процессе прямого лазерного ускорения (DLA) в плазме околоритической плотности электронов [4, 5].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аналитически исследован процесс распространения моноэнергетического пучка электронов в вакууме. В слаботочном режиме, характерном для пучков с относительно небольшим зарядом, распространение пучка описывается нерелятивистскими уравнениями движения электронов в поперечном направлении, характер решения которых зависит от соотношения двух факторов, влияющих на траекторию электронов — энергии электронов пучка и его заряда, вызывающего расталкивание электронов пучка.

В сильноточных пучках, характерных для условий анализируемых экспериментов, поперечное движение электронов может быть описано только в релятивистском подходе. Решение соответствующих уравнений показывает, что траектории электронов в распыляющемся пучке выходят на асимптотическую зависимость, в которой угол траектории электронов по отношению к оси пучка определяется только начальной энергией электронов. Заряд пучка электронов на их асимптотическую траекторию влияния не оказывает.

Важным следствием полученного общего соотношения для угла разлета электронов моноэнергетического первоначально однонаправленного пучка за счет кулоновских сил расталкивания является ограничение угла разлета (10), определяемого только начальной энергией электронов пучка. Для обсуждаемых параметров проведенный анализ указывает на малую роль электростатического расталкивания релятивистских электронов пучка, ускоренных в режиме DLA, при их транспортировке в вакуумной камере. Однако, с увеличением энергии лазерного импульса и пропорционального роста заряда ускоренных электронов и переносимого ими тока, значение электростатического и магнитного самовоздействия пучка при распространении в вакуумной камере увеличивается и потребует более полного анализа.

Работа выполнена при частичной поддержке Государственной корпорацией “Росатом” (Договор от 22 июня 2021 г. № 17706413348210001390/226/3462-Д).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ravasio A *et al* 2008 *Physics of Plasmas* **15** 060701
2. Li K, Borm B, Hug F, Khaghani D, Löher B, Savran D, Tahir N A and Neumayer P 2014 *Laser and Particle Beams* **32** 631–637
3. Habs D and Koester U 2010 *Applied Physics B* **103** 501–519
4. Rosmej O N *et al* 2019 *New Journal of Physics* **21** 043044
5. Rosmej O N *et al* 2020 *Plasma Physics and Controlled Fusion* **62** 115024
6. Попов В С, Гырдымов М, Розмей О Н, Андреев Н Е и Фортгов В Е 2020 *Вестник ОИВТ РАН* **4** 26–30
7. Габович М Д 1955 *Успехи физических наук* **56** 215–256
8. Будкер Г И 1956 *Атомная энергия* **1** 9–19
9. Harrison E R 1958 *Journal of Electronics and Control* **4** 193–200
10. Lawson J 1959 *J. Nucl. Energy, Part C Plasma Phys.* **1** 31–35
11. Валлис Г, Зауэр К, Зюндер Д, Росинский С Е, Рухадзе А А и Рухлин В Г 1974 *Успехи физических наук* **113** 435–462
12. Рудаков Л И (ред.) 1990 *Генерация и фокусировка сильноточных релятивистских электронных пучков* (Энергоатомиздат)
13. Лебедев А Н и Шальнов А В 1991 *Основы физики и техники ускорителей* (Энергоатомиздат)

Усредненный потенциал Эвальда для Юкавовской однокомпонентной плазмы

А. С. Онегин^{1,2}, Г. С. Демьянов^{1,2} и П. Р. Левашов^{1,2}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: onegin.as@phystech.edu

Статья поступила в редакцию 29 ноября 2023 г.

Аннотация. В данной работе производится вывод аналитического выражения для усредненно-го по углам потенциала Эвальда для Юкавовской однокомпонентной плазмы и соответствующей плотности заряда. Полученные результаты верифицируются на известных предельных случаях слабого экранирования (классическая однокомпонентная плазма) и сильного экранирования (чистый потенциал Юкавы). Численно была получена зависимость радиуса действия усредненного потенциала от параметра экранирования и численно показана электронейтральность сферической ячейки с одной частицей. <https://doi.org/10.33849/2023311>

1. ВВЕДЕНИЕ

Юкавовская плазма обладает рядом интересных свойств, которые позволяют описывать различные физические системы, включая пылевую плазму, межзвездную среду и молекулярные облака [1–3]. Юкавовская однокомпонентная плазма (ЮОКП) представляет собой модифицированную версию однокомпонентной плазмы (ОКП), в которой взаимодействие между заряженными частицами описывается потенциалом Юкавы, известным также как потенциал Дебая или экранированный кулоновский потенциал.

Этот потенциал возникает в результате ослабления кулоновского потенциала заряженной частицы полем окружающих ее ионов и электронов, что приводит к уменьшению эффективного радиуса взаимодействия потенциала. В отличие от однокомпонентной плазмы, свойства которой зависят только от одного параметра неидеальности, для описания Юкавовской плазмы необходимо также рассматривать параметр экранирования [4]. При этом, ЮОКП переходит в ОКП при стремлении параметра экранирования к нулю.

ЮОКП, также как и ОКП, требует использования процедуры Эвальда [5], особенно в области слабого экранирования. Влияние дальнедействующих эффектов значительно даже в случае, когда длина экранирования на порядок меньше длины ячейки, несмотря на экранирующий характер потенциала Юкавы. Впервые эта процедура была применена к ЮОКП в работе Хамагучи и Фароки [6] в 1994 году; эти же авторы произвели моделирование ЮОКП методом молекулярной динамики в работе [7], используя 1024 частицы. Аналогичный подход был использован в работе [5] для исследования переносных свойств ЮОКП.

Для того, чтобы повысить эффективность моделирования, в данной работе используется метод, представленный в 2003 году Е. Якубом и К. Ронки [8]. Они предложили усреднить потенциал Эвальда по всем направлениям, чтобы избавиться от излишней анизотропии в потенциале взаимодействия, и получили усредненный по углам потенциал Эвальда (УУПЭ) для кулоновской двухкомпонентной плазмы. Физическая предпосылка такого преобразования состоит в том, что плазма представляет из себя сильно неупорядоченную систему,

то есть является изотропной. В то же время, потенциал Эвальда является анизотропным, и его применение для моделирования изотропных систем приводит к излишним вычислениям.

УУПЭ сохраняет уникальные свойства потенциала Эвальда: он является короткодействующим, учитывая при этом дальнедействующее взаимодействие в плазме. В то же время, УУПЭ имеет очень простую аналитическую форму в случае классических кулоновских систем, что позволяет использовать его в дальнейших преобразованиях, например, для вывода квантового псевдопотенциала [9]. Помимо этого, данный подход позволяет повысить эффективность моделирования на несколько порядков, увеличив таким образом число частиц в моделировании дальнедействующих кулоновских систем до миллиона [10].

В данной работе, производится процедура усреднения по углам потенциала Эвальда в случае ЮОКП. В результате мы получаем изотропный короткодействующий потенциал; при этом радиус действия зависит от параметра экранирования. Мы показываем, что полученный потенциал переходит в УУПЭ для ОКП в пределе слабого экранирования. Также мы находим выражение для плотности заряда, соответствующее УУПЭ ЮОКП, и показываем электронейтральность сферической ячейки с одной частицей.

2. ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ

Для исследования свойств ЮОКП мы рассмотрим N одинаковых точечных зарядов, которые погружены в однородную нейтрализующую фоновую среду. Эти частицы вместе с фоном находятся в кубической ячейке длиной L , на которую наложены периодические граничные условия. Такая система далее называется юкавовской однокомпонентной плазмой (ЮОКП).

ЮОКП, находящуюся в термодинамическом равновесии, можно описывать двумя безразмерными параметрами. Первый из них — параметр экранирования $\kappa = k_D a$, где $a = L(4\pi N/3)^{-\frac{1}{3}}$ — среднее межчастичное расстояние, а k_D^{-1} — длина Дебая. Для удобства мы будем в дальнейшем использовать величину $\xi = k_D L = \kappa L/a$ в качестве параметра экранирования. Второй безразмерный параметр, параметр неидеально-

сти $\Gamma = \frac{(Ze)^2}{k_B T a}$, представляет собой отношение кулоновской энергии взаимодействия частиц, находящихся на расстоянии a , к кинетической энергии на одну частицу $k_B T$.

3. ЭКРАНИРОВАННОЕ УРАВНЕНИЕ ПУАССОНА И ПОТЕНЦИАЛ ЮКАВЫ

Потенциал, создаваемый в некоторой точке кубической ячейки, в случае ЮОКП может быть получен решением экранированного уравнения Пуассона для заряженных частиц и нейтрализующего фонового заряда в кубической ячейке со стороной L и периодическими граничными условиями [6]:

$$(\Delta - k_D^2)\varphi(\mathbf{r}) = 4\pi(Ze) \sum_{j=1}^N \left[\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) - \frac{1}{L^3} \right]. \quad (1)$$

Функция Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ для оператора $\Delta - k_D^2$, определенного в области кубической ячейки объема $V = L^3$ с периодическими граничными условиями, имеет следующий вид:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\exp(-k_D |\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{n}L|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{n}L|}, \quad (\mathbf{r}, \mathbf{r}') \in V. \quad (2)$$

Здесь \mathbf{n} — целочисленный трехмерный вектор, обозначение $\mathbf{n} \neq 0$, используемое далее, означает, что член с $\mathbf{n} = (0, 0, 0)$ исключается из суммы. Отметим, что ряд в уравнении (2) сходится абсолютно для любого $k_D > 0$. Тогда решение экранированного уравнения Пуассона (1) может быть записано через функцию Грина:

$$\varphi(\mathbf{r}) = -(Ze) \sum_{j=1}^N \int_V \sum_{\mathbf{n}} \frac{\exp(-k_D |\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{n}L|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{n}L|} \times \left[\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) - \frac{1}{L^3} \right] d\mathbf{r}'. \quad (3)$$

Далее для найденного потенциала можно применить процедуру суммирования Эвальда. Использование процедуры Эвальда оправдано даже для экранированного потенциала, поскольку прямой расчет суммы по всем частицам “неудобен для численных целей” [5]. Вычисление вышеуказанного потенциала (3) требует значительных вычислительных затрат, а при слабом экранировании ($\xi \ll 1$) необходимо учитывать больше членов при суммировании по изображениям, чтобы решить проблему дальнего действия.

4. УСРЕДНЕННЫЙ ПО УГЛАМ ПОТЕНЦИАЛ ЭВАЛЬДА ДЛЯ ОКП

Рассмотрим для начала случай $\xi \rightarrow 0$, представляющий из себя классическую ОКП, который был исследован в нашей предыдущей работе [10]. В этом случае, метод усреднения потенциала Эвальда позволил на два порядка увеличить производительность моделирования, при этом практически не ухудшая точность результатов. Далее будут показаны основные шаги вывода УУПЭ в случае ОКП (подробный вывод читатель может найти в [10, 11]); все длины будут приводиться в единицах a , если не сказано иное.

Потенциальная энергия после применения суммирования по Эвальду для ОКП выглядит следующим образом ($\mathbf{x} = \mathbf{r}/L$):

$$\frac{E}{k_B T} = \frac{E_0}{k_B T} + \frac{\Gamma}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N v(\mathbf{x}_{ij}), \quad (4)$$

где $v(\mathbf{x}) = v_1(x) + v_2(\mathbf{x})$ — парный потенциал Эвальда,

$$Lv_1(x) = \frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\pi}x)}{x} - 1, \quad (5)$$

$$Lv_2(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left[\frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\pi}|\mathbf{x} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{x} + \mathbf{n}|} + \frac{e^{-\pi n^2}}{\pi n^2} \cos(2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{x}) \right], \quad (6)$$

а постоянный вклад равен:

$$\frac{E_0}{k_B T} = \frac{\Gamma}{2} N \lim_{r \rightarrow 0} \left(v(r) - \frac{1}{r} \right) = -\Gamma N^{2/3} M_{sc}. \quad (7)$$

В вышеприведенной формуле $M_{sc} = 0.88005944$ — постоянная Маделунга простой кубической решетки (в работе [10] в качестве постоянной Маделунга была использована величина $2 \times 0.88005944 = 1.76011888$).

Первое слагаемое потенциала $Lv_1(x)$ является сферически-симметричным. После применения процедуры усреднения по всем направлениям ко второй анизотропной части, $Lv_2(\mathbf{x})$:

$$v_2^\alpha(x) = \frac{1}{4\pi} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^{2\pi} v(\mathbf{x}) d\zeta, \quad (8)$$

мы получаем сферически-симметричную функцию:

$$Lv_2^\alpha(x) = \frac{1}{2\pi x} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{1}{n} \left[g(|n-x|) - g(|n+x|) + \frac{e^{-\pi n^2}}{\pi n^2} \sin(2\pi n x) \right], \quad (9)$$

где используется обозначение:

$$g(n) = e^{-\pi n^2} - \pi n \operatorname{erfc}(\sqrt{\pi}n). \quad (10)$$

После разложения в ряд Тейлора при $x = 0$ УУПЭ $Lv^\alpha(x) = Lv_1^\alpha(x) + Lv_2^\alpha(x)$ оказывается, что почти все коэффициенты разложения равны нулю, а усредненный потенциал принимает простую форму:

$$Lv^\alpha(x) = \frac{1}{x} - C_0 + \frac{2\pi x^2}{3}, \quad (11)$$

где

$$C_0 = 3 - \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left[\frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\pi}n)}{n} + \frac{e^{-\pi n^2}}{\pi n^2} \right] = 2M_{sc} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3}. \quad (12)$$

После корректировки потенциала в соответствии с предельным случаем идеального газа ($\Gamma \rightarrow 0$) и сдвигом на величину потенциала в точке, соответствующей радиусу действия потенциала, $r_m = (3/4\pi)^{1/3}$, потенциальная энергия ОКП может быть записана в виде:

$$\frac{E_{\text{ААЕР}}}{k_B T} = \frac{E_{0,a}}{k_B T} + \frac{\Gamma}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_{s,i}} \phi(r_{ij}), \quad (13)$$

где $N_{s,i}$ — это полное число частиц, попавших в сферу объема $4\pi r_m^3/3 = L^3$ с центром в i -ой частице. При этом сдвинутый УУПЭ равен:

$$\phi(r) = \frac{1}{r} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_m} \right) \left[\left(\frac{r}{r_m} \right)^2 - 3 \right] \right\}, \quad r < r_m, \quad (14)$$

а постоянный вклад в энергию учитывает взаимодействие с фоном и сдвиг потенциала:

$$\frac{E_{0,a}}{k_B T} = -\frac{3}{20} (Ze)^2 \frac{N(N+5)}{L}. \quad (15)$$

5. ВЫВОД УСРЕДНЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА ЭВАЛЬДА ДЛЯ ЮОКП

В работе [7] была применена процедура Эвальда для частиц в кубической ячейке с длиной стороны L и периодическими граничными условиями в случае потенциала Юкавы. В результате, было получено выражение для потенциальной энергии ЮОКП E :

$$\frac{E - E_0}{k_B T} = \frac{\Gamma}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \psi(\mathbf{x}_{ij}). \quad (16)$$

Постоянный вклад в энергию записывается следующим образом:

$$\frac{E_0}{k_B T} = \frac{\Gamma}{2} N \lim_{r \rightarrow 0} (\psi(r/L) - 1/r), \quad (17)$$

то есть аналогично формуле (7). Потенциал Эвальда для ЮОКП состоит из двух вкладов, $\psi(\mathbf{x}) = \psi_1(\mathbf{x}) + \psi_2(\mathbf{x})$ (во всех последующих формулах используется единица измерения длины a):

$$L\psi_1(\mathbf{x}) = \frac{\eta(x)}{x} \exp(-\xi x) - \frac{4\pi}{\xi^2} \left[1 - \frac{\exp(-\xi^2/4\pi)}{1 + \operatorname{erf}(\xi/2\sqrt{\pi})} \left(1 + \frac{\xi}{\pi} \right) \right] + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{\eta(|\mathbf{x} - \mathbf{n}|)}{|\mathbf{x} - \mathbf{n}|} \exp(-\xi|\mathbf{x} - \mathbf{n}|), \quad (18)$$

$$L\psi_2(\mathbf{x}) = \frac{2A}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \cos(2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{x}) \times \left[\frac{\pi\sqrt{\pi} \exp(-\pi n^2)}{\xi^2 + 4\pi^2 n^2} + \frac{\xi}{\xi^2 + 4\pi^2 n^2} \frac{F(\sqrt{\pi}n)}{n} \right], \quad (19)$$

где используются следующие обозначения:

$$B = B(\xi) = \frac{1}{1 + \operatorname{erf}(\xi/2\sqrt{\pi})}, \quad (20)$$

$$A = A(\xi) = 2B \exp(-\xi^2/4\pi), \quad (21)$$

$$\eta(x) = \operatorname{Berfc}(\sqrt{\pi}x - \xi/2\sqrt{\pi}), \quad (22)$$

и $F(x)$ — функция Доусона:

$$F(x) = e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2} dt. \quad (23)$$

В пределе $\xi \rightarrow 0$, потенциал Эвальда для ЮОКП, $\psi(\mathbf{x})$, стремится к потенциалу Эвальда для ОКП (5), (6):

$$(\psi_1(\mathbf{x}) + \psi_2(\mathbf{x})) \xrightarrow{\xi \rightarrow 0} (v_1(x) + v_2(\mathbf{x})). \quad (24)$$

Потенциал Эвальда для ЮОКП является анизотропным; для того, чтобы упростить вычисления потенциальной энергии для изотропной ЮОКП, по аналогии с ОКП, потенциал $\psi(\mathbf{x})$ далее усредняется по всем направлениям на некотором расстоянии x_{ij} :

$$\psi^\alpha(x_{ij}) = \frac{1}{4\pi} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^{2\pi} \psi(\mathbf{x}_{ij}) d\zeta \equiv \langle \psi(\mathbf{x}_{ij}) \rangle_\alpha, \quad (25)$$

где под $\langle (\dots) \rangle_\alpha$ понимается усреднение по всем направлениям.

В изотропном пространстве направим ось OZ вдоль вектора \mathbf{n} и получим следующие необходимые соотношения:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{x} = nx \cos \theta, \quad |\mathbf{n} + \mathbf{x}| = \sqrt{n^2 + x^2 + 2nx \cos \theta}. \quad (26)$$

Теперь можно проинтегрировать потенциал по углам:

$$\langle \cos(2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{x}) \rangle_\alpha = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \cos(2\pi nx \cos \theta) = \frac{\sin(2\pi nx)}{2\pi nx}, \quad (27)$$

$$\left\langle \frac{\eta(|\mathbf{x} + \mathbf{n}|) e^{-\xi|\mathbf{x} + \mathbf{n}|}}{|\mathbf{x} + \mathbf{n}|} \right\rangle_\alpha = B \frac{f(|n - x|) - f(|n + x|)}{2nx\xi}, \quad (28)$$

где

$$f(n) = e^{-\frac{\xi^2}{4\pi}} \operatorname{erf}(\sqrt{\pi}n) + e^{-\xi n} \operatorname{erfc} \left(\frac{2\pi n - \xi}{2\sqrt{\pi}} \right). \quad (29)$$

В итоге получается изотропный потенциал $\psi^\alpha(r) = \psi_1^\alpha(r) + \psi_2^\alpha(r)$, который в данной работе называется усредненным по углам потенциалом Эвальда для Юкавовской однокомпонентной плазмы (УУПЭ ЮОКП):

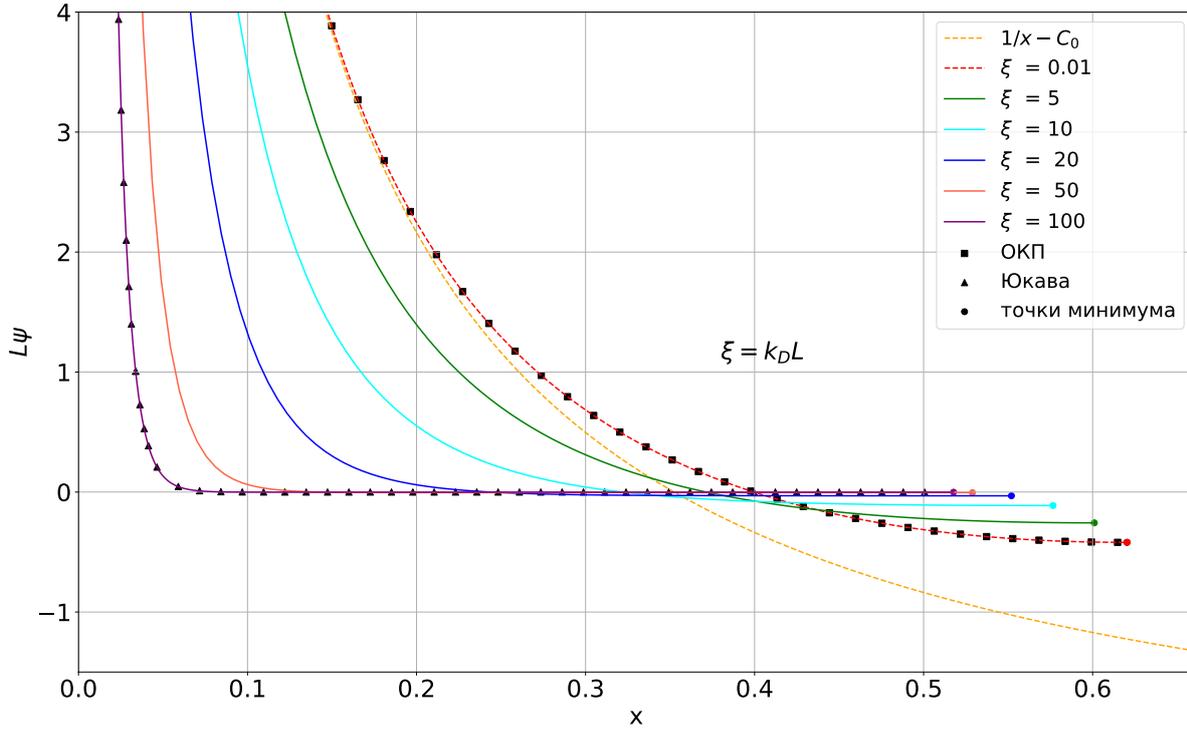


Рисунок 1. На графике приведены УУПЭ ЮОКП для широкого диапазона параметра экранирования, $\xi = 0.01, \dots, 100$. При малых параметрах экранирования УУПЭ ЮОКП совпадает с УУПЭ ОКП, который на графике отмечен квадратиками и на малых расстояниях совпадает со сдвинутым потенциалом Кулона (желтая пунктирная линия). При больших параметрах экранирования УУПЭ ЮОКП совпадает с потенциалом Юкавы (треугольники). Кружочками обозначены точки минимума потенциала.

$$L\psi^\alpha(x) = \frac{\eta(x)}{x} \exp(-\xi x) - \frac{4\pi}{\xi^2} \left[1 - \frac{\exp(-\xi^2/4\pi)}{1 + \operatorname{erf}(\xi/2\sqrt{\pi})} \left(1 + \frac{\xi}{\pi} \right) \right] + \sum_{n \neq 0} \left(B \frac{f(|n-x|) - f(|n+x|)}{2nx\xi} + \frac{2A}{\sqrt{\pi}} \frac{\sin(2\pi nx)}{2\pi nx} \times \left[\frac{e^{-\pi n^2} \pi \sqrt{\pi}}{\xi^2 + 4\pi^2 n^2} + \frac{\xi}{\xi^2 + 4\pi^2 n^2} \frac{1}{n} F(\sqrt{\pi n}) \right] \right). \quad (30)$$

Входящий в эту функцию ряд по n сходится абсолютно, а члены ряда быстро убывают с увеличением n .

6. ВИД УУПЭ ЮОКП ПРИ РАЗНЫХ ПАРАМЕТРАХ ЭКРАНИРОВАНИЯ

На рисунке 1 показан УУПЭ ЮОКП при различных параметрах экранирования, включая два хорошо известных предельных случая — слабого и сильного экранирования. Горизонтальная ось показывает безразмерное расстояние x , вертикальная — величину потенциала, которая безразмерна на длину ячейки, L . Каждая кривая соответствует зависимости потенциала от расстояния для фиксированного параметра экранирования, $\xi = k_D L$. Когда параметр экранирования велик (т.е. $\ln \xi \gg 1$), плазма сильно экранирована, и потенциал взаимодействия близок к потенциалу Юкавы $\exp(-\xi x)/x$. В пределе слабого экранирования (т.е. $\xi \ll 1$), ЮОКП переходит в ОКП.

Переходя к пределу $\xi \rightarrow 0$, можно показать аналитически, что УУПЭ ЮОКП стремится к ОКП УУПЭ (11):

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} [L\psi^\alpha(x)] = Lv^\alpha(x) = \frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\pi}x)}{x} - 1 + \sum_{n \neq 0} \left(\frac{g(|n-x|) - g(|n+x|)}{2\pi nx} + \frac{\sin(2\pi nx)}{2\pi nx} \frac{e^{-\pi n^2}}{\pi n^2} \right), \quad (31)$$

где функция $g(n)$ определена в (10).

На рисунке 1 видно, что кривая для УУПЭ ЮОКП в случае $\xi = 100$ близка к кривой потенциала Юкавы, $\exp(-\xi x)/x$. Более того, при $\xi \leq 0.1 \ll 1$ УУПЭ ЮОКП и ОКП УУПЭ почти одинаковы, что отражает формулу (31). На рисунке 1 также приведены УУПЭ ЮОКП для промежуточных значений ξ .

7. РАДИУС ДЕЙСТВИЯ УУПЭ ЮОКП

Как показано на рисунке 1, все потенциалы для разных ξ обрезаются в разных точках (точки отмечены на графике). Каждый потенциал, рассчитанный по формуле (30), достигает минимума, а затем неограниченно возрастает. Ранее на примерах одно- и двухкомпонентной плазмы [10, 11] было показано, что вследствие процедуры Эвальда радиус действия потенциала находится в точке минимума потенциала, x_{\min} . Далее мы кратко объясним причины возникновения радиуса действия у потенциала, учитывающего дальнедействующие

эффекты (см. раздел 4 работы [11] для подробного объяснения).

При применении процедуры Эвальда потенциальная энергия системы (ОКП или ЮОКП) принимает вид суммы взаимодействий частиц только в основной расчетной ячейке с потенциалом Эвальда; каждая частица взаимодействует с $N - 1$ частицами в основной ячейке. Поскольку мы рассматриваем систему с наложенными на нее периодическими граничными условиями, то потенциал взаимодействия должен быть периодичным, а значит иметь минимум и быть симметричным относительно этого минимума (см. раздел 4 и рисунок 1 в [11]).

Это позволяет при расчетах воспользоваться соглашением о минимальном изображении. Так, вместо расчета суммы взаимодействий между частицами в основной ячейке, рассматривается взаимодействие каждой частицы с ее $N - 1$ ближайшими соседями (которые могут быть как в основной ячейке, так и являться изображениями частиц основной ячейки); далее производится суммирование по всем частицам. В результате при фиксированном положении частиц каждая частица взаимодействует с $N - 1$ соседями, расположенными в кубе с центром в этой частице.

Потенциал Эвальда имеет точки минимумов на гранях основной кубической ячейки; взаимодействия с частицами, которые не попали в эту ячейку, вклад не вносят, поскольку *кулоновское* взаимодействие с периодическими образами уже учтено в потенциале Эвальда (см. рисунок 2 в [11]). Тогда потенциал Эвальда можно рассматривать как короткодействующий потенциал с радиусом действия, который зависит от направления. При этом, этот радиус действия потенциала находится на гранях куба, *как и минимумы потенциала*.

В результате усреднения периодического потенциала Эвальда по направлениям мы получаем функцию, которая уже не является периодичной. УУПЭ имеет точку минимума, r_m , а при $r > r_m$ неограниченно возрастает. Поэтому мы, по аналогии с обычным потенциалом Эвальда, пользуемся соглашением о минимальном изображении. Для этого мы определяем точку минимума потенциала, точку r_m . Эта точка минимума принимает смысл радиуса действия потенциала.

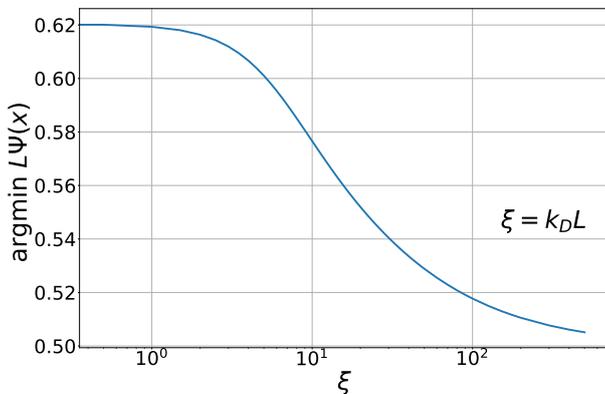


Рисунок 2. Зависимость положения минимума x_{\min} значения $L\psi(x)$ от параметра экранирования, ξ . В пределе слабого экранирования $x_{\min} \xrightarrow{\xi \rightarrow 0} r_m/L = (4\pi/3)^{-1/3}$.

Тогда на этом расстоянии УУПЭ обрезается и взаимодействия на расстоянии $r > r_m$ не учитываются, так же как и в обычном потенциале Эвальда не учитывается взаимодействие с теми частицами, которые находятся за минимумом потенциала. Таким образом, структура УУПЭ похожа на структуру потенциала Эвальда, так как потенциал является короткодействующим, учитывает дальнедействующие кулоновские взаимодействия и имеет минимумы в точках, лежащих на сфере радиуса r_m (но не на гранях кубической ячейки, как в случае обычного потенциала Эвальда). Для расчета полной потенциальной энергии рассматривается взаимодействие каждой i -ой частицы со всеми остальными соседями, которые попали в сферу с центром в i -ой частице, с использованием УУПЭ (см. рисунок 3 в работе [11]); далее производится суммирование по всем i -ым частицам.

В случае ЮОКП радиус действия зависит от параметра экранирования, и мы численно рассчитаем зависимость $x_{\min} = r_m(\xi)/L$. По вертикальной оси на рисунке 2 отложено значение x_{\min} , при котором УУПЭ ЮОКП достигает своего минимума. Обратим внимание, что при $0 < x < 1$ существует только один минимум для каждого ξ . Горизонтальная ось соответствует параметру ξ в логарифмическом масштабе. В результате мы численно рассчитали точки минимума потенциала и получили монотонно убывающую зависимость.

8. ВИД ПЛОТНОСТИ ЗАРЯДА, СООТВЕТСТВУЮЩЕЙ УУПЭ ЮОКП

Рассмотрим, какая плотность заряда создается каждой частицей, взаимодействие которой с некоторой пробной частицей описывается с помощью УУПЭ ЮОКП. Рассмотрим только одну частицу с зарядом Q_1 в сфере радиуса x_{\min} в начале координат. Она создает в некоторой точке \mathbf{r} потенциал $U(\mathbf{r}) = Q_1\psi(|\mathbf{r}|)$. Плотность заряда можно рассчитать из уравнения Пуассона:

$$\rho(\mathbf{r}) = -\Delta U(\mathbf{r})/(4\pi). \quad (32)$$

Таким образом, для определения плотности заряда $\rho(\mathbf{r})$ необходимо вычислить лапласиан потенциала. Для УУПЭ ЮОКП (14) и потенциала Юкавы он имеет следующий вид:

$$L^3 \rho^{\text{OCP}}(\mathbf{x}) = -\frac{Q_1 L^3 \Delta(\phi(\mathbf{x}))}{4\pi} = Q_1 (\delta(\mathbf{x}) - 1), \quad (33)$$

$$L^3 \rho^{\text{Yukawa}}(\mathbf{x}) = -Q_1 L^2 \Delta(\exp(-\xi|\mathbf{x}|)/|\mathbf{x}|)/(4\pi) = Q_1 (\delta(\mathbf{x}) - \xi^2 \exp(-\xi x)/(4\pi x)). \quad (34)$$

Результаты расчета плотности заряда в случае УУПЭ ЮОКП показаны на рисунке 3.

Для малых параметров ξ плотность заряда для УУПЭ ЮОКП похожа на плотность заряда в случае УУПЭ ОКП. Уже при $\xi = 0.1$ начинаются *осцилляциии* из-за “соперничества” экранирующих и дальнедействующих эффектов. Более того, с увеличением ξ наблюдается промежуточная стадия. При $\xi = 20, 50, 100, \dots$ плотность заряда УУПЭ ЮОКП начинает напоминать плотность заряда для обычного потенциала Юкавы.

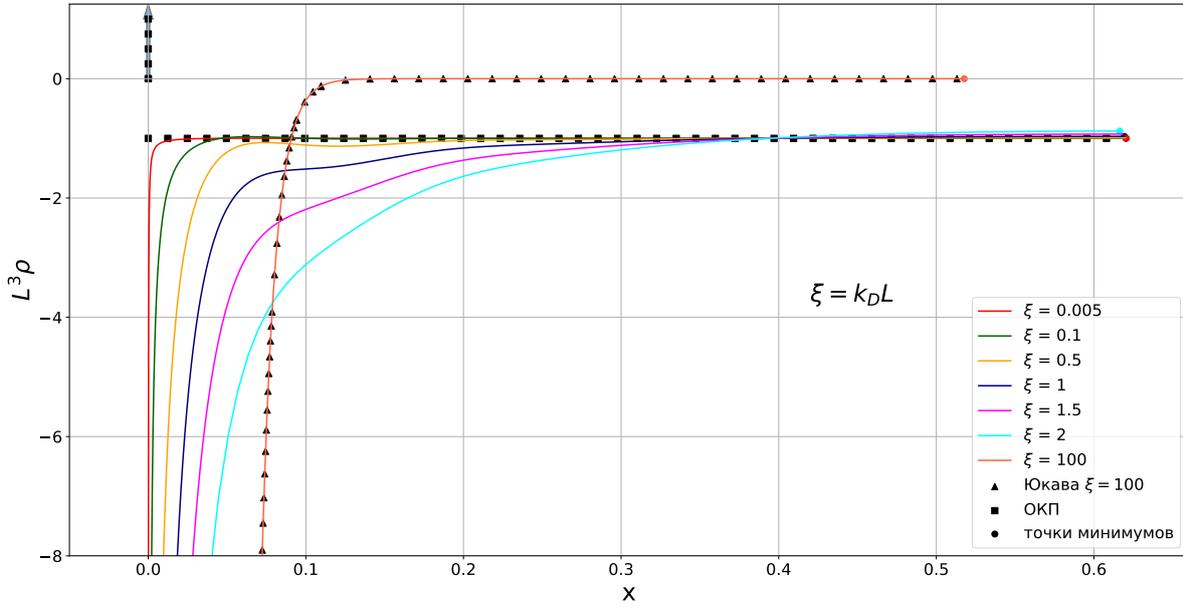


Рисунок 3. Плотность заряда, $L^3 \rho(x) = -Q_1 L^3 \Delta \psi(|\mathbf{x}|)/4\pi$, для единичного заряда, $Q_1 = 1$, в диапазоне $10^{-3} \leq \xi \leq 10^2$. Квадратиками отмечена плотность заряда для УУПЭ ОКП — сумма δ -функции и -1 (см. уравнение (33)), треугольниками — плотность для потенциала Юкавы при $\xi = 100$, которая совпадает с плотностью заряда УУПЭ ЮОКП при $\xi = 100$. При $\xi = 1, 1.5$ проявляются осцилляции плотности из-за учета дальнедействующих и экранирующих эффектов. δ -функция показана вертикальной стрелкой, исходящей из начала координат.

Далее численно проверяется электронейтральность сферической ячейки для одной частицы для широкого диапазона параметра экранирования $0.001 \leq \xi \leq 500$. Для этого мы численно рассчитываем полный заряд, который находится в сферической ячейке:

$$\frac{Q}{Q_1} = \int_0^{x_{\min}} 4\pi x^2 \rho(x) dx, \quad (35)$$

который предполагается равным нулю. Результаты расчета приведены в таблице 1.

Таким образом, полный заряд в сферической ячейке, создаваемый одной частицей единичного заряда Q_1 , с машинной точностью равен нулю, что подтверждает электронейтральность этой ячейки.

Таблица 1. Численная проверка электронейтральности сферической ячейки с одной частицей.

ξ	Q/Q_1
0.001	$0.0310 \cdot 10^{-8}$
0.1	$0.0003 \cdot 10^{-8}$
1	$0.0011 \cdot 10^{-8}$
2	$0.0015 \cdot 10^{-8}$
5	$0.0018 \cdot 10^{-8}$
50	$0.1252 \cdot 10^{-8}$
100	$0.5001 \cdot 10^{-8}$

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был произведен вывод усредненного по углам потенциала Эвальда для юкавовской однокомпонентной плазмы. Было продемонстрировано, что полученный потенциал стремится к усредненному потенциалу Эвальда в случае классической плазмы в пре-

деле слабого экранирования и к потенциалу Юкавы в пределе сильного экранирования.

Мы рассчитали плотность заряда, соответствующую усредненному по углам потенциалу Эвальда, а также численно получили зависимость радиуса действия от параметра экранирования и показали электронейтральность сферической ячейки с одной частицей. Рассчитанная плотность заряда была верифицирована на двух известных пределах, а в переходной области наблюдались осцилляции плотности.

В работе полученный потенциал представлен в виде быстро сходящегося ряда по целочисленному вектору. В случае кулоновской плазмы усредненный по углам потенциал Эвальда имеет очень простую аналитическую форму вследствие сокращения рядов. На данный момент, нам не удалось получить аналогичную простую аналитическую форму для любого параметра экранирования в случае юкавовской плазмы. Тем не менее, полученный потенциал можно использовать в моделировании с помощью аппроксимаций численных кривых потенциала для необходимого параметра экранирования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа была поддержана грантом Фонда развития теоретической физики и математики “БАЗИС” (грант № 23-1-5-119-1). Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН и Центру коллективного пользования “Дальневосточный вычислительный ресурс” ИАПУ ДВО РАН за предоставленное вычислительное время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fortov V, Ivlev A, Khrapak S, Khrapak A and Morfill G 2005 *Physics Reports* **421** 1–103

2. Khrapak A G and Khrapak S A 2018 *Physics of Plasmas* **25** 034502
3. Robertson S, Gulbis A A S, Colwell J and Horányi M 2003 *Physics of Plasmas* **10** 3874–3880
4. Donkó Z and Hartmann P 2008 *Phys. Rev. E* **78** 026408
5. Salin G and Caillol J M 2003 *Physics of Plasmas* **10** 1220–1230
6. Hamaguchi S and Farouki R T 1994 *The Journal of Chemical Physics* **101** 9876–9884
7. Farouki R T and Hamaguchi S 1994 *The Journal of Chemical Physics* **101** 9885–9893
8. Yakub E and Ronchi C 2003 *The Journal of Chemical Physics* **119** 11556–11560
9. Demyanov G S and Levashov P R 2022 *Contributions to Plasma Physics* **62** e202200100
10. Demyanov G S and Levashov P R 2022 *Phys. Rev. E* **106** 015204
11. Demyanov G S and Levashov P R 2022 *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* **55** 385202

Прямые измерения коэффициента теплового расширения тяжелой воды компенсационным методом с применением двойной модуляции

Л. А. Благонравов, О. О. Карчевский и Т. В. Ларюшин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские Горы, 1,
Москва 119991, Россия

E-mail: blagonravovla@mail.ru

Статья поступила в редакцию 22 ноября 2023 г.

Аннотация. Для прямого определения коэффициента теплового расширения (КТР) тяжелой воды применен компенсационный метод с использованием двойной модуляции. Поскольку метод изначально разрабатывался для проводящих сред, то при использовании в качестве образца диэлектрической жидкости требовалось присутствие вспомогательного проводящего образца для формирования компенсирующего сигнала. В качестве такого вспомогательного образца использовался графитовый стержень. Для оценки чувствительности установки при предельно малых сигналах была выбрана температурная область, в которой плотность жидкости проходит через максимум, что теоретически соответствует значению КТР, равному нулю. <https://doi.org/10.33849/2023306>

1. ВВЕДЕНИЕ

Дискуссионная тема о возможности фазового перехода второго рода в жидких щелочных металлах послужила в свое время поводом для развития методов измерения термодинамических коэффициентов. В 1995 году был предложен метод прямых измерений коэффициента теплового расширения проводящих жидкостей с применением двойной модуляции [1]. Для отработки оптимальных режимов измерений было предложено применить этот метод также для измерения коэффициента теплового расширения (КТР) диэлектрических жидкостей с использованием вспомогательного проводящего твердого образца [2].

В настоящей работе, носящей методический характер, применен усовершенствованный генератор давления. Амплитуда колебаний давления составляла 3.5 атм. Форма колебаний — близкая к гармоническим. Вторая гармоника составляла 15% от основного тона. Использование в качестве образца обычной дистиллированной воды или тяжелой воды позволяет также испытать возможности установки в условиях, при которых КТР имеет предельно малые величины. Выбор тяжелой воды в качестве исследуемого образца связан с тем, что тяжелая вода имеет максимальную плотность при более высокой температуре (11.6 °С), чем обычная вода (4 °С). Это обеспечивает более благоприятные условия для термостатирования образца в низкотемпературной области. В настоящей работе выполнены прямые измерения КТР тяжелой воды в температурном интервале от 20 °С до 8 °С. Кроме того, на той же установке при включении только генератора периодической составляющей давления получены значения адиабатического термического коэффициента давления (АТКД), представляющего собой

$$\gamma = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{\alpha_p}{c_p \rho}, \quad (1)$$

где α_p — коэффициент теплового расширения, $c_p \rho$ — теплоемкость единицы объема. Из этих данных также были определены значения КТР. Полученные результаты были сопоставлены с известными литературными прецизионными данными [3] по плотности тяжелой воды.

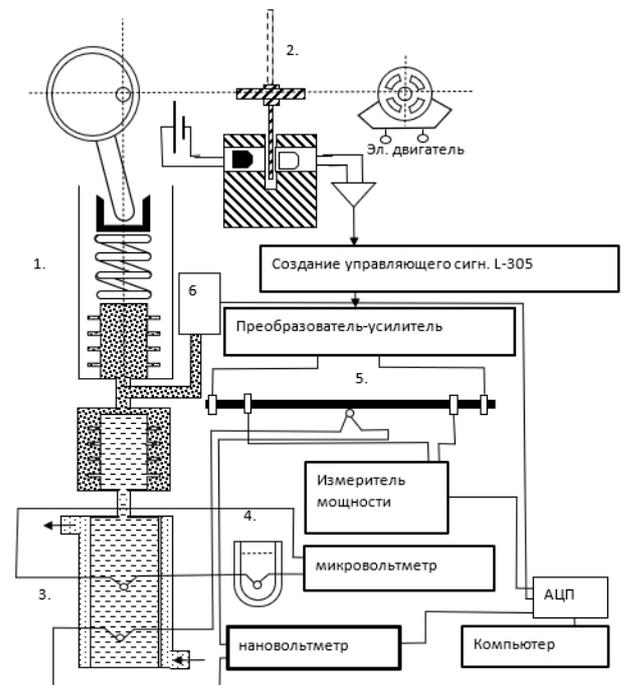


Рисунок 1. Схема установки для измерения КТР диэлектрических жидкостей.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Для прямого определения коэффициента теплового расширения жидкого диэлектрического образца используется компенсационный метод с использованием двойной модуляции. Последняя включает в себя одновременные синхронные колебания давления, оказываемого на жидкий образец (тяжелая вода), и колебания мощности электрического тока, пропускаемого через вспомогательный образец (графитовый стержень). При достижении равенства температурных откликов образцов коэффициент теплового расширения определяется из отношения амплитуды колебаний мощности электрического тока к амплитуде колебаний давления.

На рисунке 1 показана схема установки для прямых измерений КТР диэлектрических жидкостей компенсационным методом с применением двойной модуляции.

Квазигармонические колебания в жидком образце, находящемся в ячейке 3, создаются с помощью пружинно-шатунного механизма 1, приводимого в движение электродвигателем. Колебания давления регистрировались датчиком *Mediate-1000 (HoneyWell)* 6. Расположенный на одной оси с эксцентриком обтюратор 2 позволяет создавать тактовые импульсы (98 импульсов на один оборот обтюлятора), а также обеспечивает создание одного импульса на один оборот обтюлятора для формирования опорного сигнала, синхронного с колебаниями давления. Тактовые импульсы поступают на схему формирования управляющего сигнала. Схема состоит из АЦП-ЦАП преобразователя и компьютера. Компьютер осуществляет как формирование управляющего синусоидального сигнала, так и регулировку его фазового сдвига относительно опорного тактового сигнала в реальном времени. После усиления управляющий синусоидальный сигнал поступает на схему преобразователя и усилителя. Схема формирует сигнал в форме широтно-импульсной модуляции (ШИМ), которая представляет собой последовательность прямоугольных импульсов, длительность которых изменяется по гармоническому закону в соответствии с управляющим сигналом. Важным свойством ШИМ является то, что мощность данного сигнала изменяется синусообразно. Электромагнитная наводка, имеющая частоту следования импульсов ШИМ 10 кГц, не влияет на полезный сигнал на частоте 2.5 Гц. Это позволяет при измерении малых сигналов получать удовлетворительное отношение сигнал/шум. Усиленный сигнал поступает на вспомогательный образец (графитовый стержень) 5. Температурные отклики от основного и вспомогательного образцов регистрировались с помощью дифференциальной хромель-алюмелевой термопары. Один спай термопары находился в измерительной ячейке, а второй был закреплен внутри вспомогательного образца — графитового стержня. Измерение температурного отклика выполнялось на нановольтметре *SR-810* с предусилителем *SR-554*. Чувствительность измерений составила 5 тысячных градуса. Температурный контроль измерительной ячейки осуществлялся с помощью двухконтурного термостатирующего комплекса. Все измеряемые сигналы поступали на АЦП и регистрировались на компьютере. При помощи программной разработки в среде *LabView* в реальном времени осуществлялся гармонический анализ измеряемых сигналов, фильтрация наводок на 50 Гц и сохранение данных на диск. Обработка сигналов осуществлялась только по основному тону на частоте 2.5 Гц. Для дальнейшей обработки использовались свободные от высших гармоник амплитуды колебаний давления Δp , мощности электрического тока ΔW и температурного отклика ΔT . Температуры исследуемого и вспомогательного образцов регистрировались дополнительными термопарами.

Абсолютные значения коэффициента теплового расширения определялись по формуле:

$$\alpha_p = \frac{c_{p1}\rho_1}{c_{p2}\rho_2} \frac{1}{V_2\omega T_1} \frac{\Delta W}{\Delta p}, \quad (2)$$

где $c_{p1}\rho_1$ — теплоемкость единицы объема жидкого образца; $c_{p2}\rho_2$ — теплоемкость единицы объема вспомогательного образца (графит); V_2 — объем вспомога-

тельного образца; ω — круговая частота колебаний; T_1 — температура жидкого образца; ΔW — амплитуда колебаний мощности электрического тока, протекающего через графит; Δp — амплитуда колебаний давления. В изучаемом небольшом температурном интервале первый сомножитель изменяется очень слабо, второй сомножитель, зависящий от абсолютной температуры образца, также претерпевает небольшие изменения. Поэтому температурная зависимость КТР определяется в основном отношением амплитуд $\Delta W/\Delta p$.

3. СПОСОБЫ КОМПЕНСАЦИИ

При определении коэффициента теплового расширения по схеме компенсации температурных откликов были изучены два варианта компенсации. Первый вариант соответствует нормальной компенсации. Сначала регистрируется температурный отклик от давления и ожидается установление устойчивого сигнала на нановольтметре. Затем включается модуляция мощности электрического тока. Сдвиг по фазе при этом устанавливается такой, чтобы температурные отклики от давления и мощности были в противофазе. Регулировкой колебаний мощности электрического тока добиваются минимального температурного отклика от дифференциальной термопары. Записываются одновременно сигналы давления, мощности электрического тока и температуры отнесения. На рисунке 2 показан скриншот осциллограмм с панели *LabView*, соответствующих нормальной компенсации. Другой способ компенсации можно

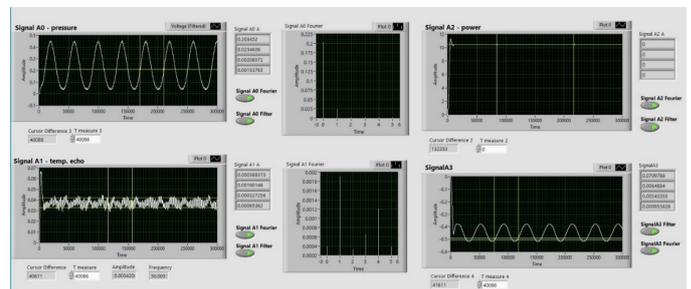


Рисунок 2. Нормальная компенсация. Колебания давления и мощности электрического тока находятся в противофазе. Осциллограмма *Signal A0* демонстрирует колебания давления, *Signal A1* — температурные колебания, регистрируемые дифференциальной термопарой, *Signal A3* — колебания мощности электрического тока.

назвать методом удвоенной амплитуды. Сначала измеряется температурный отклик от переменного давления. Одновременно регистрируется температура отнесения. Затем включается модуляция электрического тока. При этом сдвиг по фазе устанавливается такой, чтобы температурные отклики от давления и мощности электрического тока имели одинаковые фазы. Амплитуда колебаний мощности устанавливается такой, чтобы температурный отклик соответствовал удвоенной амплитуде от того значения отклика, который был получен от переменного давления. Регистрируется амплитуда колебаний электрического тока. На рисунке 3 показана осциллограмма колебаний удвоенного температурного отклика с дифференциальной термопары. На рисунке 4 изображена фазовая диаграмма, из которой видно, что диаграмма имеет острый минимум, когда сигналы находят-

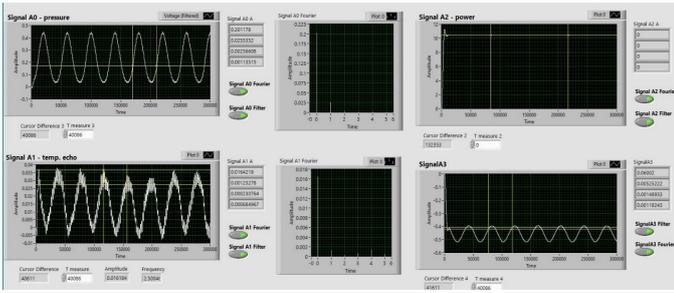


Рисунок 3. Компенсация с удвоенным температурным откликом. Колебания давления и мощности электрического тока имеют одинаковую фазу.

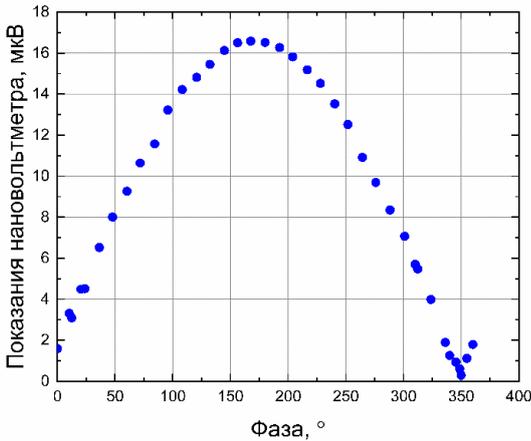


Рисунок 4. Зависимость суммы температурных откликов образца от разности фаз колебаний давления и мощности электрического тока.

ся в противофазе (360°). А при нулевом фазовом сдвиге (180°) диаграмма имеет плавный максимум. В этом случае небольшая ошибка в установлении фазы вносит меньшую погрешность в определении параметров компенсации, чем в случае, когда сигналы находятся в противофазе. При измерении малых температурных откликов (в температурной области минимума КТР) преимущественно использовался способ удвоенного отклика. Необходимо отметить и недостатки второго способа компенсации. Этот способ не учитывает небольших изменений в сигнале давления, которые могут возникнуть при подборе удвоенного сигнала. В этот момент теряется контроль за сигналом давления, поэтому необходимо иметь достаточно стабильный сигнал давления и не затягивать поиск удвоенного сигнала. Этот недостаток не является критическим при компенсации малых температурных откликов.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурные зависимости КТР, полученные с использованием двойной модуляции (смотри формулу (2)), в основном определяются температурной зависимостью отношения $\Delta W/\Delta p$. На рисунке 5 показана температурная зависимость КТР в абсолютных единицах. Проведенные расчеты дают результат, имеющий правильный порядок величины: $10^{-4} K^{-1}$. Результаты

прямых измерений КТР тяжелой воды сопоставлены с оценками КТР, сделанными на основе прецизионных данных по плотности тяжелой воды [3]. Значения КТР, полученные в наших опытах, согласуются с литературными данными в температурной области, близкой к точке минимума КТР. При температурах выше $18^\circ C$ заметный разброс экспериментальных данных связан с несовершенной схемой термостатирования вспомогательного образца и, соответственно, с погрешностью в определении ΔW . Результаты, полученные с использованием

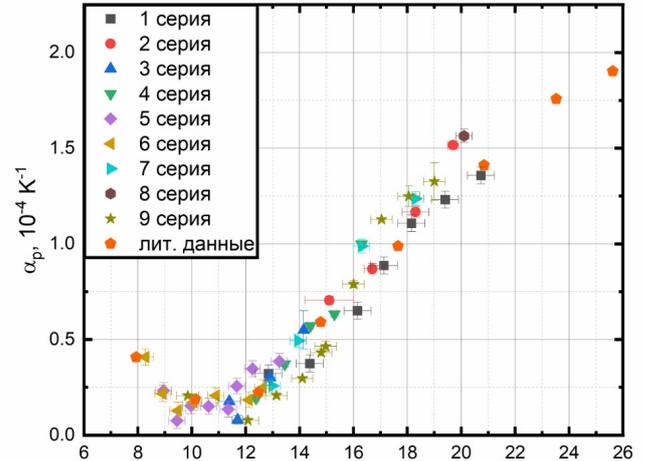


Рисунок 5. Температурная зависимость КТР в абсолютных величинах.

только модуляции давления, представляют собой величины, пропорциональные КТР (смотри формулу (1)). Соответствующие температурные зависимости КТР, полученные по схеме определения отношения амплитуды температурных колебаний ΔW к амплитуде колебаний давления Δp , показаны на рисунке 6. График построен в относительных единицах. При этом учтено, что теплоемкость единицы объема $c_p \rho$ на данном температурном интервале изменяется слабо.

Необходимо отметить, что при использовании формулы (1) вблизи точки экстремума определение КТР в абсолютных величинах является затруднительным ввиду малой величины температурного отклика. При использовании формулы (2) нет необходимости измерять температурный отклик в абсолютных величинах. Тем не менее расчет по формуле (2) требует определения температурного отклика. Таким образом, погрешность определения КТР в области экстремума для обеих формул будет одинаковой, при этом значения КТР, полученные из формулы (2), будут лучше соответствовать абсолютным значениям. Погрешность определения α_p связана преимущественно с погрешностями нахождения величин ΔW , Δp и абсолютной температуры T_1 (см. формулу (2)). Остальные величины в рассматриваемом температурном диапазоне остаются практически постоянными. Случайная погрешность определения величины ΔW составляет 10%, величины Δp — около 1%, величины абсолютной температуры — 0.2%. Суммарная погрешность КТР определяется как сумма квадратов независимых случайных величин. Кроме того, необходимо было учесть неявно присутствующий фактор, связанный с погрешностью компенсации температурных откликов, вызываемых колебаниями давления и мощно-

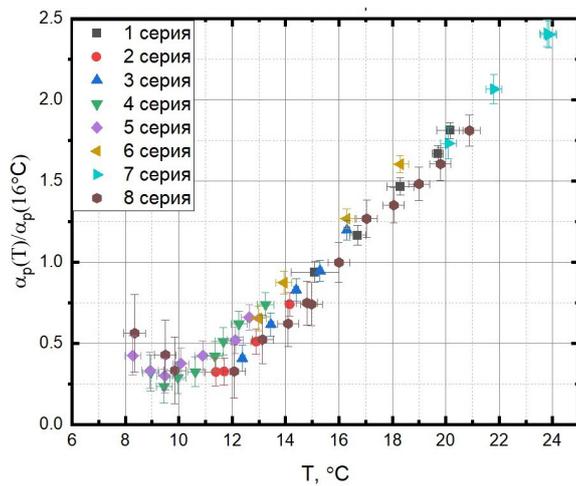


Рисунок 6. Температурная зависимость КТР в относительных единицах.

сти электрического тока. Это определило значительный размер оценки погрешности ΔW . В нашем случае погрешность при определении абсолютного значения КТР

вблизи экстремума составила $1.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что соответствует погрешности воспроизводимости. На рисунке 5 видно, что разброс данных для разных серий соответствует оценке погрешности измерений.

Следует отметить, что разработки методов прямых измерений термодинамических коэффициентов (КТР, коэффициента изотермической сжимаемости и др.) должны помочь в изучении слабых структурных аномалий, наблюдаемых в конденсированных средах [4, 5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Благодравов Л А 1995 *Письма в ЖТФ* **21**(24) 51–54
2. Благодравов Л А, Карчевский О О, Иванников П В и Клепиков А С 2003 *Вестник МГУ Физика. Акустика* **21** 17–21
3. Brulmans J, Verdock J and Eschbach H L 1975 *Z. Naturforsch* **30 a** 107–108
4. Шарыкин Ю Н, Глазков В И, Сквородько С Н, Соменков В А, Фомин В А, Шильштейн С Ш и Шпильрайн Э Э 1979 *ДАН СССР* **244**(1) 72–82
5. Астапкович Ф Ю, Иолин Е М, Козлов Е Н, Николаев В О, Сквородько С Н, Фомин В А, Чиркунова С Е, Шарыкин Ю И и Шпильрайн Э Э 1982 *ДАН СССР* **263**(1) 73–75

Расчет изотерм метана в интервале температур от 300 К до 1000 К на основе фрактального уравнения состояния

Р. А. Магомедов и Э. Н. Ахмедов

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Республика Дагестан 367030, Россия

E-mail: aen-code@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 16 ноября 2023 г.

Аннотация. На основе ранее предложенной методики рассчитано уравнение состояния метана в диапазоне температур от 300 К до 1000 К. Полученные расчетные результаты хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Определена зависимость подгоночного параметра от плотности для различных температур. Показано, что при приближении к 1000 К температурная зависимость подгоночного параметра ослабевает. Предполагая, что при больших температурах изменение этой зависимости будет незначительным, возможно произвести прогностический расчет изотерм для больших температур. <https://doi.org/10.33849/2023312>

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время метан (CH_4) вызывает большой интерес исследователей в связи с техническим прогрессом и как одно из основных веществ (компонент) химической промышленности для синтеза других веществ. Метан используется во многих областях промышленности [1–6]: машиностроении, авиационной, космической, автомобильной, энергетической; в жилищно-коммунальном хозяйстве и быту.

Метан является одним из распространенных газов в атмосфере и на Земле. В природе содержится в природном газе (более 70%), добываемом из газовых и газоконденсатных месторождений; в попутном нефтяном газе (~ 30% и более, в зависимости от месторождения); в рудничном и болотном газах. Также растворен в нефти, в пластовых и поверхностных водах. В твердом состоянии встречается в виде газогидратов на дне океанов и морей, и в зоне вечной мерзлоты.

Однако его избыточное содержание в атмосфере вызывает серьезные проблемы для человека и природы. Экономическое развитие и индустриализация стран увеличивают промышленные выбросы, которые могут увеличить количество метана в атмосфере. Средняя концентрация CH_4 в атмосфере превысила доиндустриальный уровень в 2.5 раза. Метан пожароопасен (самовоспламенение при $T = 537.8$ °С) и взрывоопасен при концентрации в воздухе от 4.4 до 17% (наиболее взрывоопасная концентрация – 9.5%), а при более высокой концентрации приводит к удушью от недостатка кислорода.

Является третьим парниковым газом по значимости (после водяного пара и углекислого газа) по влиянию на глобальное потепление Земли. Метан (совместно с другими парниковыми газами CO , NO) способствует появлению озона O_3 в нижних слоях атмосферы в результате фотохимических реакций взаимодействия [7].

В настоящее время активно ведутся работы в области мониторинга выбросов парниковых газов (CO_2 / CH_4 / N_2O / SF_6) и озонразрушающих веществ, оценки баланса метана в природных и антропогенных экосистемах. Строятся карбоновые полигоны [8], создаются новые технологии низкоуглеродной индустрии.

Ввиду вышеизложенного, актуальным остается вопрос изучения теплофизических свойств метана, в том

числе построения математических моделей, способных произвести точный расчет уравнения состояния.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Используя математический аппарат интегро-дифференцирования дробного порядка [9, 10] можно обобщить классическую термодинамику и статистическую физику [11], в том числе и соотношения Максвелла [12]. Для вывода уравнения состояния и последующего расчета теплофизических свойств веществ используется потенциал Гельмгольца, традиционное выражение для которого имеет вид

$$dF = -PdV - SdT. \quad (1)$$

С применением аппарата производных дробного порядка, выражение (1) преобразуется следующим образом

$$d^\alpha F = -\frac{PV^{1-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)}dV^\alpha - \frac{T^{1-\alpha}S}{\Gamma(2-\alpha)}dT^\alpha. \quad (2)$$

Соотношение Максвелла, обобщенное на случай дробного исчисления, таким образом, принимает вид

$$\left. \frac{\partial^\alpha F}{\partial V^\alpha} \right|_T = -\frac{PV^{1-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)}. \quad (3)$$

Исходя из производных дробного порядка для полного дробного дифференциала потенциала Гельмгольца получим

$$P = -\frac{\Gamma(2-\alpha)}{V^{1-\alpha}} \left. \frac{\partial^\alpha F}{\partial V^\alpha} \right|_T. \quad (4)$$

Здесь α – показатель производной дробного порядка ($0 < \alpha \leq 1$), $F = -kT \ln Z$ – потенциал Гельмгольца, $Z = \sum_i \exp(-\varepsilon_i/kT)$ – статистическая сумма [11]. Производная дробного порядка определяется выражением

$$\frac{\partial^\alpha F(V)}{\partial V^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{\partial}{\partial V} \int_0^V \frac{F(v)}{(V-v)^\alpha} dv. \quad (5)$$

Для $\alpha = 1$ выражения (2–4) совпадают с соответствующими выражениями традиционной термодинамики.

Для $\alpha \neq 1$, исходя из выражения для статистической суммы газа и выражения (4), можно получить следующее однопараметрическое фрактальное уравнение состояния со вторым вириальным коэффициентом для реальных газов [13]

$$P = \rho R_g T \left\{ 1 + \rho B + (1 - \alpha) \left[\ln \left(\frac{eM}{\rho N_A} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \right) + \psi(1) - \psi(2 - \alpha) - \rho B \right] \right\}. \quad (6)$$

Здесь P — давление (Па), ρ — плотность (кг/м³), R_g — универсальная газовая постоянная (Дж/(кг К)), T — температура (К), B — второй вириальный коэффициент (м³/кг), e — экспонента, M — молярная масса (кг/моль), N_A — число Авогадро (моль⁻¹), m — масса молекулы (атома) (кг), k — постоянная Больцмана (Дж/К), \hbar — постоянная Планка (Дж с), $\psi(x) = \Gamma'(x)/\Gamma(x)$ — логарифмическая производная Гамма-функции [14]. Слагаемые внутри скобок выражения (6), при подстановке единиц измерения во множители, преобразуются в безразмерный результат. Множители под логарифмом также, после подстановки единиц измерения, дают безразмерный результат. Единицей измерения произведения $\rho R_g T$ является Паскаль. Таким образом, формула (6) не является интерполяционной, а есть аналитическое выражение для фрактального уравнения состояния, полученное, используя математический аппарат интегро-дифференцирования дробного порядка. При $\alpha = 1$ уравнение (6) преобразуется в классическое уравнение состояния реального газа. Можно утверждать, что переход к дробной производной в термодинамике означает неявный учет взаимодействия между частицами, поскольку уравнение состояния (6) является фрактальным уравнением состояния, отличным от уравнения состояния идеального газа.

Ранее было показано [15], что показатель производной дробного порядка α может зависеть как от плотности, так и от температуры, поэтому при дальнейшем дифференцировании формулы (6) для нахождения изотермической сжимаемости, необходимо учитывать этот факт. Также, можно использовать обычное дифференцирование для нахождения энтропии, а затем теплоемкости при постоянном объеме из формулы (6). Подробно вывод уравнения состояния приведен в работах [13, 16]. В работе [13] приведен вывод аналитических выражений для расчета энтропии и теплоемкости при постоянном объеме с использованием аппарата интегро-дифференцирования дробного порядка.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчета использованы следующие параметры метана: молярная масса $M(\text{CH}_4) = 16.0426 \times 10^{-3}$ кг/моль, молекулярная масса $m(\text{CH}_4) = 2.66394 \times 10^{-26}$ кг. Изотермы уравнения состояния метана рассчитаны в диапазоне температур от 300 К до 1000 К. Экспериментальные значения взяты из [17].

На рисунке 1 представлены диаграммы изотерм уравнения состояния метана для различных температур. Символами показаны экспериментальные значения из [17], пунктирными линиями показаны расчетные изотермы. Как видно из рисунка 1, расчетные результаты хорошо согласуются с экспериментом. Предлага-

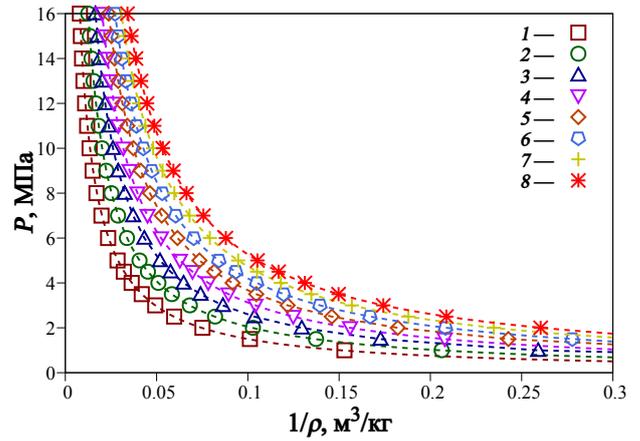


Рисунок 1. Расчетные изотермы уравнения состояния метана для различных температур в сравнении с экспериментом. Символами показаны экспериментальные данные из [17]. Пунктирными линиями показан расчет. 1 — $T = 300$ К, 2 — $T = 400$ К, 3 — $T = 500$ К, 4 — $T = 600$ К, 5 — $T = 700$ К, 6 — $T = 800$ К, 7 — $T = 900$ К, 8 — $T = 1000$ К.

емая математическая модель является полуэмпирической, поэтому для расчета необходимы экспериментальные данные. Подгоночным параметром является показатель производной дробного порядка α . Как отмечено выше, α зависит от плотности и температуры, поэтому зависимость $\alpha(\rho)$ для каждой температуры была аппроксимирована полиномом, который использовался для вычисления точного значения α в каждой точке изотермы. Общий вид полинома и точные коэффициенты, использованные для расчета, приведены далее (выражение (7), таблица 2).

Кроме того, в расчете используется второй вириальный коэффициент B . Его значение определяется из литературы.

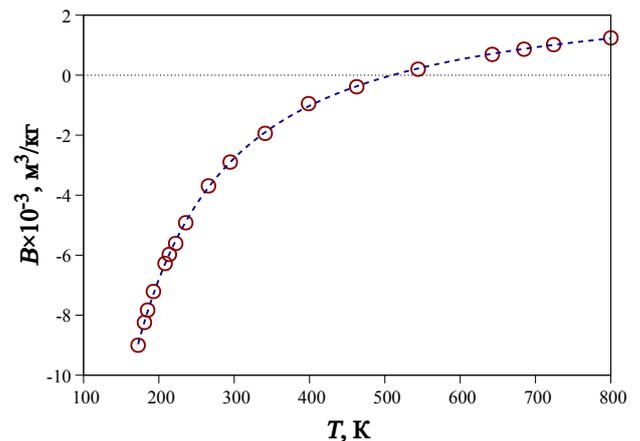


Рисунок 2. Зависимость второго вириального коэффициента метана от температуры. Символами показаны данные из [17]. Пунктиром показана аппроксимационная линия.

На рисунке 2 представлена зависимость второго вириального коэффициента B от температуры T . Кружками показаны данные из литературы [17]. Для того, чтобы иметь возможность производить расчет для любой необходимой температуры, литературные данные аппроксимированы полиномом. На рисунке 2 аппрокси-

Таблица 1. Значения второго вириального коэффициента, использованные в расчете.

T (К)	300	400	500	600
$B \times 10^{-3}$ (м ³ /кг)	-2.766	-1.02	-0.069	0.525
T (К)	700	800	900	1000
$B \times 10^{-3}$ (м ³ /кг)	0.93	1.226	1.453	1.634

мация показана пунктирной линией. Общий вид полинома, использованного для аппроксимации литературных значений следующий:

$$f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^{b_0}. \quad (7)$$

Переменная x в данном случае означает температуру T , а $f(x)$ — второй вириальный коэффициент $B(T)$. Значения подгоночных констант для аппроксимации $B(T)$ следующие: $a_0 = 21.7694 \times 10^{-4}$, $a_1 = 35.0391 \times 10^{-8}$, $a_2 = -18.4744$, $b_0 = -1.43853$. В таблице 1 представлены точные значения второго вириального коэффициента, использованные для расчета.

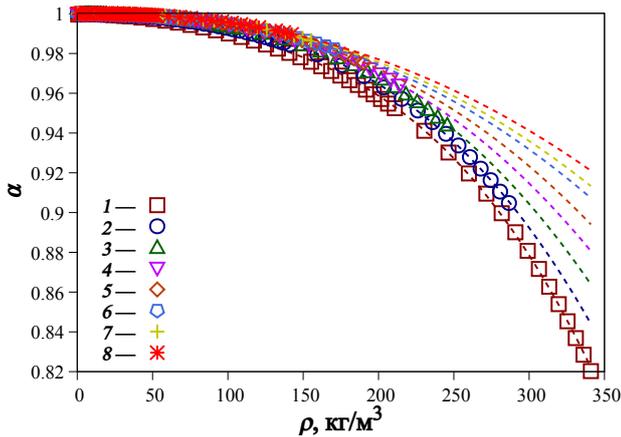


Рисунок 3. Зависимость подгоночного параметра от плотности метана. 1 — $T = 300$ К, 2 — $T = 400$ К, 3 — $T = 500$ К, 4 — $T = 600$ К, 5 — $T = 700$ К, 6 — $T = 800$ К, 7 — $T = 900$ К, 8 — $T = 1000$ К. Пунктиром показаны аппроксимационные линии.

Следует отметить, что, например, в работе [18] используется около 10 подгоночных параметров, в то время как в нашей модели подгоночным является только показатель производной дробного порядка α . Ранее, на примере воды [15] показано, что α может зависеть как от плотности вещества ρ , так и от температуры T . Характер такой зависимости для различных веществ различен. Поэтому α нужно подгонять для каждой экспериментальной точки изотермы. В результате, для каждой температуры мы имеем целое семейство немного отличающихся расчетных изотерм. Рисунок 3, представляющий зависимость подгоночного параметра α от плотности ρ , иллюстрирует этот расчетный этап. Символами показаны значения, полученные путем подгона α под экспериментальные точки изотермы для различных температур. Пунктиром показана аппроксимация расчетных данных. Для аппроксимации зависимости $\alpha(\rho)$

Таблица 2. Значения подгоночных констант для аппроксимации зависимости $\alpha(\rho)$.

T (К)	a_0	a_1	a_2	b_0
300	1.0016	-1.0253×10^{-4}	-1.929×10^{-10}	3.504
400	1.0007	-4.9496×10^{-5}	-1.5753×10^{-9}	3.1381
500	1.0004	-2.6776×10^{-5}	-6.1062×10^{-9}	2.8899
600	1.0001	-1.1515×10^{-5}	-1.8788×10^{-8}	2.6805
700	1.0001	-6.5649×10^{-6}	-3.4411×10^{-8}	2.5583
800	0.9999	3.8855×10^{-6}	-9.2051×10^{-8}	2.3725
900	0.9999	3.0969×10^{-6}	-9.6157×10^{-8}	2.3532
1000	0.9999	6.9799×10^{-6}	-1.4972×10^{-7}	2.2642

также использован полином (7). В данном случае переменная x означает плотность ρ , а $f(x)$ — показатель производной дробного порядка $\alpha(\rho)$. Точные значения коэффициентов полинома (7), использованные для расчета, представлены в таблице 2.

Как видно из рисунка 3, с увеличением температуры, кривая зависимости $\alpha(\rho)$ пролегает выше, наклон уменьшается, температурная зависимость ослабевает. Все кривые зависимости $\alpha(\rho)$ с уменьшением плотности стремятся к точке $\alpha = 1$. Это означает, что по мере разряжения газа α стремится к единице, а фрактальное уравнение состояния переходит в классическое уравнение состояния реального газа. Характер зависимости $\alpha(\rho)$ для метана отличается от аналогичных расчетов, полученных для водяного пара [15]. Это, вероятно, обусловлено разными теплофизическими свойствами веществ. Поэтому полученную зависимость $\alpha(\rho)$ можно считать уникальной для метана. Исходя из того, что температурная зависимость α ослабевает при приближении к 1000 К и предполагая, что при больших температурах изменение этой зависимости будет незначительным, зависимость $\alpha(\rho)$ для 1000 К можно аппроксимировать полиномом, и затем использовать его при расчете изотерм уравнения состояния в окрестности температуры 1000 К, как для меньших, так и для больших температур.

Подход, при котором плотностная зависимость подгоночного параметра аппроксимируется полиномом, упрощает использование модели и делает ее более универсальной.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, произведен расчет изотерм уравнения состояния метана для температур от 300 К до 1000 К. Полученные расчетные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Это показывает, что применение фрактального однопараметрического уравнения состояния эффективно для исследования не только простых веществ, таких как инертные газы, но и для более сложных, таких как метан.

Недостаток предложенной методики состоит в том, что подгоночный параметр α , зависит не только от плотности вещества, но и от его температуры. Для метана этот факт является незначительным, если значения α для различных плотностей, полученные путем подгонки под экспериментальные значения, аппроксимировать полиномом, а затем использовать его в расчетах.

Показано, что с увеличением температуры кривая зависимости $\alpha(\rho)$ пролегает выше, наклон уменьшается, температурная зависимость ослабевает. Такое поведение параметра α является уникальным для метана. Исходя из того, что температурная зависимость α ослабевает при приближении к 1000 К и предполагая, что при больших температурах изменение этой зависимости будет незначительным, зависимость $\alpha(\rho)$ для 1000 К можно использовать для расчетов изотерм уравнения состояния как для меньших, так и для больших температур.

Следует отметить, что применяемое уравнение состояния основано на уравнении состояния идеального газа, поэтому хорошо подходит для расчета изотерм при больших температурах. При приближении к температуре линии насыщения (к жидкой фазе) точность расчета будет резко уменьшаться. Это связано тем, что вклад потенциальной энергии атомов (молекул) в общую энергию системы не учитывается.

Все расчеты проведены с помощью специально разработанного программного обеспечения [19].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баянов И М, Гималтдинов И К и Столповский М В 2023 *ТВТ* **61** 251–257
2. Власкин М С, Белов П В, Липатова И А, Григоренко А В, Школьников Е И, Курбатова А И и Фортов В Е 2022 *ТВТ* **60** 888–896
3. Ягодников Д А, Ворожеева О А и Новиков А О 2022 *ТВТ* **60** 774–780
4. Yang H, Bu X, Song Y and Shen Y 2022 *Measurement* **204** 112091
5. Feng Y, Chang J, Chen X, Zhang Q, Wang Z, Sun J and Zhang Z 2021 *Opt. Quantum Electron.* **53** 1–11
6. Sussmann R, Forster F, Rettinger M and Jones N 2011 *Atmos. Meas. Tech.* **4** 1943–1964
7. Ишков А Г 2018 *Роль метана в изменении климата* (Москва: НИИПЭ)
8. Минобрнауки Российской Федерации 5 февраля 2021 О полигонах для разработки и испытаний технологий контроля углеродного баланса *Приказ* 74
9. Самко С Г, Килбас А А и Маричев О И 1987 *Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения* (Минск: Наука и техника)
10. Kilbas A A, Srivastava H M and Trujillo J J 2006 *Theory and Applications of Fractional Differential Equations* (Amsterdam: Elsevier)
11. Ландау Л Д и Лифшиц Е М 2002 *Статистическая физика (Теоретическая физика № 5)* (Москва: Физматлит)
12. Сивухин Д В 2005 *Термодинамика и молекулярная физика (Общий курс физики № 2)* (Москва: Физматлит)
13. Мейланов Р П и Магомедов Р А 2014 *ИФЖ* **87** 1455–65
14. Янке Е, Эдме Ф и Лёш Ф 1964 *Специальные функции и формулы, графики, таблицы* (Москва: Наука)
15. Магомедов Р А и Ахмедов Э Н 2023 *ИФЖ* **96** 1062–67
16. Magomedov R A, Meilanov R R, Meilanov R P, Akhmedov E N, Beybalaev V D and Aliverdiev A A 2018 *J. Therm. Anal. Calorim.* **133** 1189–94
17. Сычев В В, Вассерман А А, Загорученко В А, Козлов А Д, Спиридонов Г А и Цымарный В А 1979 *Термодинамические свойства метана: ГСССД* (Москва: Изд. Стандартов)
18. Каплун А Б и Мешалкин А Б 2019 *ЖФХ* **93** 1289–96
19. Ахмедов Э Н, Магомедов Р А и Аливердиев А А 2021 *Fract EOS Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ* 2021661219