

Вестник ОИВТ РАН
Том 7 №1 (2022)



Вестник Объединенного института высоких температур

Vestnik Obedinennogo Instituta Vysokih Temperatur

Том 7

2022

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. Кобзев Г.А. (зам. главного редактора),
к.ф.-м.н. Левашов П.Р.,
к.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>

Содержание

Низкотемпературная плазма

<i>Хомкин А. Л., Шумихин А. С., Дебаевская энергия заряда в плазме и снижение потенциала ионизации атома</i>	4
<i>Орехов М. А., Релаксация сольватных оболочек ионов в смеси жидкостей</i>	11
<i>Трухачёв Ф. М., Герасименко Н. В., Васильев М. М., Петров О. Ф., Особенности функций распределения по скоростям и энергиям для пылевой фракции в присутствии пыле-акустического солитона</i>	15
<i>Зобнин А. В., Липаев А. М., Усачев А. Д., Влияние примеси кислорода на структуру комплексной плазмы в разряде постоянного тока</i>	19

Теплофизические свойства веществ

<i>Парамонов М. А., Минаков Д. В., Первопринципное исследование упругих свойств кристаллического циркония</i>	25
<i>Демьянов Г. С., Левашов П. Р., Систематический вывод функционала и псевдопотенциала Кельбга</i>	30
<i>Григорьев С. Ю., Дьячков С. А., Совершенствование моделей прочности и разрушения материалов с использованием алгоритмов машинного обучения</i>	40
<i>Поварницын М. Е., Минаков Д. В., Первопринципное исследование термодинамических и механических свойств β-SiC</i>	48
<i>Белов Г. В., Аристова Н. М., Мальцев М. А., Использование языка программирования Julia для расчета равновесного состава многокомпонентной газофазной системы</i>	52

Горение и детонация

<i>Володин В. В., Голуб В. В., Ельянов А. Е., Сравнение экспериментально полученной скорости роста возмущений фронта водородно-воздушного пламени с теоретическими моделями</i>	56
---	----

Экстремальные состояния вещества

<i>Вейсман М. Е., Андреев Н. Е., О возможности оптической диагностики процессов лазерного ускорения электронов в плазме околоритической плотности</i>	66
<i>Кузнецов С. В., Умаров И. Р., Андреев Н. Е., Лазерно-плазменный инжектор сгустка электронов, генерируемого ультрарелятивистским лазерным импульсом</i>	70

Проблемы энергетики

<i>Гордин К. А., Синкевич М. В., Косой А. С., Попель О. С., Вендланд Л. Е., Технологии снижения выбросов CO₂ в атмосферу при использовании природного газа в теплоэнергетике</i>	75
---	----

Краткие сообщения

<i>Зеленер Б. Б., Вильшанская Е. В., Саакян С. А., Саутенков В. А., Детектирование переходов между высоколежащими ридберговскими состояниями Ca-40 с использованием эффекта автоионизации, оптического и микроволнового излучения</i>	85
---	----

Дебаевская энергия заряда в плазме и снижение потенциала ионизации атома

А. Л. Хомкин и А. С. Шумихин

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

E-mail: shum_ac@mail.ru

Статья поступила в редакцию 20 мая 2022 г.

Аннотация. Последовательно рассмотрена правомерность использования результатов дебаевской теории в химической модели плазмы. Показано, что прямое использование дебаевских результатов приводит к двойному учету вклада возбужденных состояний в термодинамические функции и снижение потенциала ионизации. Полученные результаты подтверждают обнаруженный в эксперименте эффект “идеального” поведения неидеальной плазмы. <https://doi.org/10.33849/2022101>

1. ВВЕДЕНИЕ

Заряд, помещенный в плазму, поляризует ее, отталкивая одноименные заряды и притягивая разноименные. В результате возникает эффект притяжения пробного заряда к плазме. Энергия, которую приобретает заряд, помещенный в плазму за счет ее поляризации будем называть дебаевской. Впервые эта энергия была рассчитана Дебаем и Хюккелем [1] применительно к растворам сильных (с большой диэлектрической проницаемостью) электролитов. Именно вклад этой энергии в уравнение состояния плазмы и снижение потенциала ионизации атома традиционно считался главным проявлением взаимодействия между зарядами, говорят о проявлении эффектов неидеальности в плазме [2].

С конца 60-х годов у нас в стране и за рубежом ведутся исследования разнообразных свойств неидеальной или плотной плазмы. Результаты этих исследований отражены в многочисленных статьях и монографиях. Мы позволим себе сослаться на монографию “Физика неидеальной плазмы” [3], в которой отражены все важные для дальнейшего обсуждения результаты (экспериментальные и теоретические), полученные как у нас в стране, так и за рубежом.

Одним из наиболее интересных результатов пионерских экспериментов по измерению уравнения состояния неидеальной плазмы было ее “идеально-газовое” поведение. Этот эффект был обнаружен в плазме инертных газов [4] и в плазме паров цезия [5, 6]. При обработке результатов экспериментов было сразу замечено, что расчеты по уравнению состояния идеальной плазмы неплохо описывают данные эксперимента по сравнению с уравнением состояния, учитывающим дебаевскую поправку к уравнению состояния и уравнению ионизационного равновесия. Получалось, что достаточно убрать эту поправку из уравнения состояния и из формулы Саха, чтобы результаты расчетов практически совпали с данными экспериментов. При этом мало кто решался посягнуть на авторитет теории Дебая, поэтому для объяснения обнаруженного эффекта были предложены модели, которые вносили дополнительное отталкивание в расчеты и, тем самым, компенсировали роль поправки Дебая, носящей характер притяжения. Среди таких моделей отметим наиболее успешную модель “ограниченного атома”, предложенную в [7]. В этой модели предлагалось при решении уравнения Шредингера для нахождения спектра связанных состояний вместо традицион-

ного граничного условия — обращения волновой функции в ноль на бесконечности, использовать иное — обращение волновой функции в ноль на некотором конечном расстоянии. Такое граничное условие соответствует наличию потенциала твердой стенки на этом расстоянии. Граничное условие в виде твердой стенки при решении приводило к деформации связанных состояний (говорят об их выдавливании) и, тем самым, давало достаточно большой эффект отталкивания в расчетах, что приводило к неплохому их согласию с экспериментом, при совместном их учете вместе с дебаевской поправкой. Да, взаимодействие электронов с атомами инертных газов носит характер отталкивания, поэтому эффект твердой стенки в принципе возможен, но только при достаточно больших плотностях. А вот применительно к парам щелочных металлов, где взаимодействие электронов с атомами носит характер притяжения и приводит к образованию отрицательных ионов, модель “ограниченного атома” совершенно не применима, хотя эффект “идеальности” там также зафиксирован. Не вполне ясной была и судьба состояний непрерывного спектра. В модели “ограниченного атома” он просто отсутствовал. В итоге в большинстве химических моделей закрепилась не модель “ограниченного атома”, а модель ограниченной сжимаемости или ограниченного объема газоплазменной смеси [8, 9]. Правда, этот эффект не имел прямого отношения к модели “ограниченного атома” и не давал достаточную величину отталкивания, необходимую для компенсации дебаевского притяжения. А что же с дебаевской поправкой? Ей нашли альтернативную, более “мягкую” замену в виде БД-теории — “Дебаевской теории в Большом каноническом ансамбле” — которая формально давала меньший эффект притяжения. Ниже мы обсудим это и другие приближения более подробно.

В настоящей работе сделана попытка предложить теоретическое объяснение обнаруженному в эксперименте эффекту — “идеального” поведения неидеальной плазмы. Будет показано, что последовательный учет вклада высоковозбужденных связанных состояний приводит к модификации дебаевского приближения применительно к атомарной плазме любых элементов. Эффект дебаевского притяжения в уравнении состояния и ионизационного равновесия существенно уменьшается и без использования дополнительных факторов отталкивания. Впервые на возможность такого эффекта было обращено внимание в [10–12].

2. ТЕОРИЯ ДЕБАЯ–ХЮККЕЛЯ. КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ

В каноническом ансамбле рассматривается электронейтральная система N_e электронов и N_i однозарядных ионов с концентрациями n_e, n_i , находящихся в объеме V , при температуре $k_B T = 1/\beta$.

Заряды, главная компонента плазменного состояния вещества, находящиеся на расстоянии R друг от друга, взаимодействуют по закону Кулона. Одноименные — отталкиваются, разноименные — притягиваются:

$$V(R) = \pm \frac{e^2}{R}. \quad (1)$$

Первый фундаментальный результат для системы зарядов противоположного знака был получен Дебаем и Хюккелем [1] именно в каноническом ансамбле. Отдавая дань уважения авторам этой теории, приведем краткий вывод основных ее соотношений. Рассмотрим однозарядную, электронейтральную систему точечных кулоновских частиц с концентрациями $n_e = n_i = n_0$, при температуре $k_B T = 1/\beta$. Не будем пока строго рассматривать влияние твердого кора. Это важный аспект, но не главный.

Первым и весьма важным предположением дебаевской теории является предположение о существовании самосогласованного поля $\varphi(R)$ пробного заряда q на расстоянии R от него. Это поле образовано полями всех окружающих зарядов. Фактически рассматривается приближение сплошной среды. Это первое и весьма важное предположение дебаевской теории.

Для нахождения самосогласованного поля решается уравнение Пуассона–Больцмана для потенциала $\varphi(R)$, созданного пробным зарядом и всеми зарядами плазмы:

$$\Delta\varphi(R) = -4\pi q\delta(R) - 4\pi e(n_+(R) - n_-(R)), \quad (2)$$

где

$$n_{\pm}(R) = n_0 \exp(\mp\beta e\phi(R)), \quad (3)$$

$$n_0 = n_{\pm}(R \rightarrow \infty). \quad (4)$$

Подставляя (3), (4) в (2) и линеаризуя правую часть, что требует выполнения неравенства:

$$\beta e\varphi(R) < 1, \quad (5)$$

получим

$$\Delta\varphi(R) - \kappa^2\varphi(R) = -4\pi q\delta(R), \quad (6)$$

$$\kappa^2 = 8\pi\beta e^2 n_0. \quad (7)$$

Решение уравнения (6) хорошо известно и определяет дебаевский потенциал пробного заряда q :

$$\varphi(R) = \frac{q}{R} e^{-\kappa R} = \frac{q}{R} e^{-R/R_D}, \quad (8)$$

где

$$R_D = \frac{1}{\sqrt{8\pi\beta e^2 n_0}} \quad (9)$$

— радиус Дебая.

При выводе основного соотношения дебаевской теории (8) был сделан ряд предположений. Первое, и наш взгляд основное, это предположение о существовании

самосогласованного поля, которое появляется в (3). Оно предполагает, что взаимодействием пробного заряда с ЛЮБОЙ конкретной частицей можно пренебречь и считать, что основным будет взаимодействие пробного заряда с коллективом всех остальных, которое легко определяется из (8):

$$E_D = \left(e\varphi(R) - \frac{e^2}{R} \right)_{R \rightarrow 0} = -e^2 \kappa = -\frac{e^2}{R_D}. \quad (10)$$

А как же быть с взаимодействием иона с ближайшими зарядами:

$$E_{NNA} = \pm \frac{e^2}{R_i}. \quad (11)$$

где

$$R_i = \left(\frac{3}{4\pi n_0} \right)^{1/3} \quad (12)$$

— радиус ячейки Вигнера–Зейтца? Эта энергия в плазме всегда больше дебаевской (10), поскольку приближение самосогласованного поля требует выполнения неравенства:

$$R_D > R_i \rightarrow E_{NNA} > E_D. \quad (13)$$

Ответ таков. Все дело в том, что при линеаризации (2) мы сделали еще одно важное предположение $\beta e\varphi(R) < 1$ (8), что привело к компенсации линейных слагаемых по плотности в (2). Это означает, что в слабо неидеальной плазме взаимодействие пробного заряда с ближайшими электронами и ионами, окружающими пробный заряд, в первом приближении компенсируют друг друга. В результате энергия пробного заряда эффективно определяется его взаимодействием с виртуальным зарядом, находящимся от пробного на расстоянии дебаевского радиуса. Подчеркнем, что это утверждение справедливо для плазмы слабонеидеальной, в которой роль больцмановской экспоненты невелика. С ростом плотности R_D уменьшается и приближается к R_i . На первый план выступает отброшенная нами энергия взаимодействия электрона с ближайшим к нему ионом, дающая главный вклад в энергию плазмы, да и в энергию Маделунга ионной решетки тоже. В низкотемпературной плазме за счет больцмановской экспоненты происходит поляризация ближайших электрона и иона и электрон всегда находится ближе к иону, чем ион. На этих соображениях основано приближение ближайшего соседа (ПБС) [11] — приближения, приходящего на смену дебаевскому.

Для анализа упрощающих предположений введем параметры неидеальности:

$$\Gamma = \frac{\beta e^2}{R_D}, \quad (14)$$

$$\Gamma_i = \frac{\beta e^2}{R_i}. \quad (15)$$

Между ними есть связь:

$$\Gamma^2 = 6\Gamma_i^3. \quad (16)$$

Приближение сплошной среды и условие существования самосогласованного поля в системе зарядов требует выполнения неравенства $R_D > R_i$, из которого с учетом

(16) следует важнейшее неравенство, которое как правило игнорируется:

$$\Gamma < \frac{1}{6}. \quad (17)$$

При его выполнении условие малости кулоновского взаимодействия (8) выполняется автоматически.

Отметим весьма важное для дальнейшего рассмотрения обстоятельство. В каноническом ансамбле трудно, да практически невозможно учесть еще один важный эффект неидеальности — образование связанных состояний, атомов. Именно поэтому дебаевское приближение не смогло описать вклад классических связанных состояний заряженных шаров (пар Бьеррума) применительно к растворам слабых электролитов.

3. ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АТОМАРНОЙ ПЛАЗМЫ. КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ

Рассмотрим в каноническом ансамбле смесь, состоящую из N_e электронов, N_i ионов и N_a атомов (в дальнейшем атомарная плазма), находящуюся в объеме V при температуре T . Свободная энергия Гельмгольца F в предположении, что газ атомов является идеальным, а свободные заряды слабо взаимодействуют друг с другом, имеет следующий вид [13]:

$$\beta F = -N_e \ln \left(\frac{2eV}{N_e \lambda_e^3} \right) - N_i \ln \left(\frac{eV}{N_i \lambda_i^3} \right) - N_a \ln \left(\frac{eV \Sigma_a}{N_a \lambda_a^3} \right) - (N_e + N_i) \Delta f, \quad (18)$$

где $\lambda_k = \sqrt{(2\pi\hbar^2\beta/m_k)}$ — тепловая длина волны частицы сорта $k = e, i, a$; Σ_a — внутренняя статистическая сумма атома; e — основание натурального логарифма; Δf — поправка к свободной энергии идеально-газовой смеси в температурных единицах на одну частицу, обусловленная взаимодействием свободных электронов и ионов между собой. Соотношение (18) описывает систему зарядов в достаточно широкой области давлений и температур от идеального газа атомов до полностью ионизованной слабонеидеальной плазмы.

Для поправки Δf на взаимодействие свободных зарядов воспользуемся выражением для дебаевской энергии $\Gamma/2$ и соотношением, связывающим эти поправки:

$$\Delta f = T \int_T^\infty \frac{\Gamma/2}{T^2} dT = \frac{\Gamma}{3}. \quad (19)$$

Здесь и далее $\Gamma = \beta e^2 \sqrt{4\pi\beta e^2 (n_e + n_i)}$ — плазменный параметр неидеальности, выраженный через концентрации свободных электронов и ионов.

В результате для давления P получим:

$$\beta P = (n_e + n_i) \left(1 - \frac{\Gamma}{6} \right) + n_a. \quad (20)$$

Концентрации электронов, ионов и атомов связаны между собой формулой Саха, учитывающей снижение потенциала ионизации ΔI и следующей из условия минимума F [2]:

$$n_a = n_e n_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_a \exp(-\Gamma). \quad (21)$$

Соотношения (20), (21) соответствуют широко распространенной в литературе и учебниках [2] простейшей модели неидеальной плазмы. Как уже упоминалось выше, оказалось, что расчеты с использованием этой модели не описывают результаты экспериментов [4–6], выполненных в области неидеальной плазмы.

В этом разделе мы не обсудили проблему расходимости статистической суммы атома. Исчерпывающее обсуждение этой проблемы можно найти в [2], а мы вернемся к этому вопросу ниже, когда будем обсуждать проблемы самой химической модели.

4. УЧЕТ ЭФФЕКТА ОБРАЗОВАНИЯ АТОМОВ В БОЛЬШОМ КАНОНИЧЕСКОМ АНСАМБЛЕ

В Большом каноническом ансамбле рассматривается система электронов и ядер, для которых заданы химические потенциалы μ_e, μ_i или активности $z_e = \exp(\beta\mu_e)/\lambda_e^3, z_i = \exp(\beta\mu_i)/\lambda_i^3$. Иногда говорят о “физической модели” плазмы, в которой предположение о наличии атомов не делается. Атомы и поправки на взаимодействие в непрерывном спектре возникают из квантовых групповых разложений для большого термодинамического потенциала (давления) в большом каноническом ансамбле. Разложение идет по степеням активностей $z_{e,i}$ — эффективных плотностей, которые затем находят из уравнений материального баланса.

Усилиями многих авторов [14–17] были получены разложения по степеням активностей электронов z_e и ионов z_i для давления P , полной концентрации частиц n и других термодинамических функций. Для классической в непрерывном спектре плазмы с точностью до членов z^2 для P и n имеем:

$$\beta P = (z_e + z_i) \left(1 + \frac{\alpha}{3} \right) + z_e z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{PL}, \quad (22)$$

$$n = z_e \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right) + z_e z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{PL}. \quad (23)$$

В (22), (23) $\alpha = \beta e^2 \sqrt{4\pi\beta e^2 (z_e + z_i)}$ — плазменный параметр, выраженный через активности $z_{e,i}$ (это важно).

$$\Sigma_{PL} = \sum_{k=1}^{\infty} 2k^2 \left(\exp\left(\frac{\beta Ry}{k^2}\right) - 1 - \frac{\beta Ry}{k^2} \right). \quad (24)$$

Возникающая в разложениях статистическая сумма Σ_{PL} — это сходящаяся и хорошо известная величина, которая носит название “статистическая сумма Планка–Ларкина”. Она отличается от действительной статистической суммы атома наличием двух последних слагаемых в скобках. Эти слагаемые нарушают требование о больцмановском характере заселенностей связанных уровней в атомах. Такая структура Σ_{PL} возникла благодаря взаимной компенсации вкладов от электрон-электронных, электрон-ионных и ион-ионных взаимодействий. Заметим, что в статистических суммах молекул, например, всегда реализуется больцмановской закон заселения уровней. Как будет показано ниже, наличие именно этих двух слагаемых в конечных результатах (22), (23) и приводит к необычному, даже парадоксальному результату для атомарной плазмы.

Соотношения (22), (23) описывают состояния плазмы от полностью ионизованной неидеальной плазмы до атомарного газа, т.е. фактически те же состояния, что и химическая модель (18). В физической модели при рас-

чете уравнения состояния не требуется решать вопрос об ограничении статистической суммы и о снижении потенциала ионизации, поскольку не требуется решать задачу о расчете состава. Следует отметить, что физическая модель описывает только плазму атомарную и учет иных компонент (например, молекул или молекулярных ионов) требует определения атомных и молекулярных связанных состояний и их статистических сумм. Физическая модель активно развивалась Семеновым А.М., но применительно к атомарно-молекулярному газу. Она получила название “метод исходных атомов” [18].

Из разложений (22), (23) и возникло приближение “Дебаевская теория в Большом каноническом ансамбле” или “БД (Большой Дебай) теория”. Скорее его следовало бы назвать приближением Ликальтера, поскольку оно было впервые предложено им в [19]. Во многих современных математических кодах это приближение с успехом заменило линейную теорию Дебая (20), (21) и ее использование давало неплохое согласие с экспериментом.

Приведем основные соотношения приближения Ликальтера. Обратимся к результатам физической модели и совершим переход в химическую модель.

Определим концентрации свободных n_e , n_i зарядов и атомов n_a :

$$n_e = n_i = z_e(1 + \frac{\alpha}{2}), \quad (25)$$

$$n_a = z_e z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{PL}. \quad (26)$$

Так что соотношение (23) в точности выполняется. Определяя из (21) $z_{e,i} = n_{e,i}/(1 + \alpha/2)$ и подставляя это соотношение в (22) и (23), получим:

$$\beta P = (n_e + n_i) \left(\frac{1 + \alpha/3}{1 + \alpha/2} \right) + n_a \\ = (n_e + n_i)(1 - \Delta p_L) + n_a, \quad (27)$$

$$n_a = n_e n_i \frac{\lambda_e^3}{2(1 + \alpha/2)^2} \Sigma_{PL} = n_e n_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{PL} \exp(-\beta \Delta I_L), \quad (28)$$

где

$$\Delta p_L = \frac{\alpha/6}{1 + \alpha/2}, \quad (29)$$

$$\beta \Delta I_L = 2 \ln(1 + \alpha/2). \quad (30)$$

Связь параметров α и Γ определяется из уравнения (25). Сложим эти уравнения для электронных и ионных концентраций и умножим полученную сумму на величину $4\pi(\beta e^2)^3$. В результате, получим уравнение Ликальтера, впервые им предложенное в [19]:

$$\Gamma^2 = \alpha^2(1 + \frac{\alpha}{2}). \quad (31)$$

Уравнение (31) легко решается (но только численно) и подстановка найденной зависимости $\alpha(\Gamma)$ в соотношения (29), (30) дает однозначный ответ для поправок к давлению и снижению потенциала ионизации атома в химической модели. В пределе слабой неидеальности $\alpha, \Gamma \rightarrow 0$ мы получаем, конечно, переход к химической модели (14)–(17):

$$\alpha = \Gamma, \quad (32)$$

$$\Delta p = \frac{\Gamma}{6}, \quad (33)$$

$$\beta \Delta I = \Gamma. \quad (34)$$

Однако экстраполяционные свойства ($\alpha \rightarrow \infty$) приближения Ликальтера совершенно иные:

$$\alpha \rightarrow (2\Gamma^2)^{1/3}, \quad (35)$$

$$\Delta p \rightarrow \frac{1}{3}, \quad (36)$$

$$\beta \Delta I \rightarrow \frac{4}{3} \ln(\Gamma). \quad (37)$$

Такие умеренные (по кулоновской неидеальности) экстраполяционные свойства (уменьшение дебаевских поправок) приближения Ликальтера и обеспечили ему успех в практических расчетах и привели к неплохому согласию с имеющимися экспериментами для умеренно неидеальной плазмы. К сожалению, за этим результатом не стоит какая-либо физическая модель, объясняющая эффект ослабления эффектов неидеальности в термодинамике. Причина здесь чисто математическая, связанная с особенностями разложений по плотности в большом и малом каноническом ансамбле. При переходе из одного ансамбля в другой плотностные ряды перегруппировываются и их обрывание (не асимптотическое) может вести к неоднозначностям.

5. НЕОБЫЧНАЯ РОЛЬ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМА В ПЛАЗМЕ

В литературе [2] обсуждаются десятки вариантов расчета статистической суммы атома, связанных с различными моделями реализации последнего уровня. Отметим характерные: последний уровень в дебаевском потенциале, штарковское слияние уровней; оценки предельных размеров орбит: от длины Ландау до радиуса ячейки Вигнера–Зейтца и т.д. Мы в своих выкладках ограничимся рассмотрением двух из них: статистической суммой Планка–Ларкина, в которой учитывается минимальное количество связанных состояний, и статистической суммой в приближении ближайшего соседа ПБС (NNA), в которой их число предельно возможное:

$$\Sigma_{NNA} = \sum_{k=1}^{\infty} 2k^2 \exp\left(\frac{\beta R y}{k^2}\right) \omega_k(z_{e,i}). \quad (38)$$

В литературе, особенно астрофизической, это выражение для Σ_a весьма популярно [20]. Предполагается, что связанные состояния атома реализуются с вероятностью $\omega_k(z_{e,i})$, т.е. до тех пор, пока размер их орбиты, не превосходит размера ячейки Вигнера–Зейтца для зарядов $R_i = (3/4\pi(z_e + z_i))^{1/3}$.

Формально никто не запрещает нам определить концентрацию атомов, используя (38):

$$n_a = z_e z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{NNA}. \quad (39)$$

Из (23) однозначно следует выражение для $n_e = n - n_a$, так, что соотношение (23) выполняется:

$$n_e = n_i = z_e \left(1 + \frac{\alpha}{2} + z_e z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{PL} - z_e z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{NNA} \right). \quad (40)$$

В полученном соотношении (40) заложен глубокий физический смысл. Как мы уже видели при выводе (28), слагаемые в скобках определяют снижение потенциала ионизации и другие поправки на неидеальность. Возникшая разность статистических сумм описывает вклад высоковозбужденных состояний. Необходимо вычислить разность двух величин: статистических сумм в приближении Планка–Ларкина и в приближении ближайшего соседа.

Способ расчета этой разницы предложен в [21]. Рассмотрим статистическую сумму атома в приближении ближайшего соседа:

$$\Sigma_{\text{NNA}} = \sum_{k=1}^{\infty} 2k^2 \exp\left(\frac{\beta Ry}{k^2}\right) \omega_k, \quad (41)$$

где

$$\omega_k = \exp\left(-\frac{4\pi}{3} r_k^3 (z_e + z_i)\right). \quad (42)$$

В (42) $r_k = \delta a_0 k^2$ — радиус орбиты связанного электрона с главным квантовым номером k . Величина $\delta = 1, 2$ соответствует квантовому и классическому определению размера орбиты. Экспонента в (42) описывает Пуассоновскую вероятность отсутствия свободных зарядов с концентрациями z_e, z_i внутри орбиты радиуса r_k . Мы не акцентируем внимание на некотором отличии концентраций свободных зарядов и активностей, поскольку для слабонеидеальной плазмы они практически совпадают.

Выполним тождественное преобразование:

$$\Sigma_{\text{NNA}} = \sum_{k=1}^{\infty} 2k^2 \left[\left(\exp\left(\frac{\beta Ry}{k^2}\right) - 1 - \frac{\beta Ry}{k^2} \right) \omega_k + \left(1 + \frac{\beta Ry}{k^2} \right) \omega_k \right]. \quad (43)$$

В первом слагаемом действуют два обрезывающих фактора. В скобках он соответствует радиусу орбиты $r \sim \beta e^2$ — длины Ландау, а второй определяется величиной ω_k и соответствует радиусу орбиты $r \sim (z_e + z_i)^{-1/3}$. Поскольку длина Ландау в слабонеидеальной плазме всегда меньше среднего межчастичного расстояния, то первый фактор ($r \sim \beta e^2$) сработает раньше и мы можем положить $\omega_k = 1$. Тем самым, первое слагаемое в (43) превращается в статистическую сумму Планка–Ларкина (24). Во втором слагаемом (43) мы можем выполнить суммирование непосредственно, а можем перейти от суммирования к интегрированию по k , поскольку главный вклад в эту сумму дают высоковозбужденные уровни с большими квантовыми числами k ($dk \sim 1 \ll k$):

$$\Sigma_{\text{NNA}} = \Sigma_{\text{PL}} + \int_0^{\infty} dk 2k^2 \left(1 + \frac{\beta Ry}{k^2} \right) \omega_k = \Sigma_{\text{PL}} + \Delta \Sigma_{1a}. \quad (44)$$

Второе слагаемое в (44) считается аналитически и результат интегрирования неоднократно приводился в литературе [22]:

$$\Delta \Sigma_{1a} = \frac{1}{\sqrt{3}\delta^3} \left(\frac{1}{4\pi(z_e + z_i)a_0^3} \right)^{1/2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{\beta Ry}{3\sqrt{\delta}} \left(\frac{1}{4\pi(z_e + z_i)a_0^3} \right)^{1/6} \Gamma\left(\frac{1}{6}\right), \quad (45)$$

где $\Gamma(x)$ — гамма-функция. Подставляя (45) в (40), для снижения потенциала ионизации в приближении ближайшего соседа аналогично (30), получим:

$$\beta \Delta I_{\text{NNA}} = 2 \ln \left[1 + \frac{\alpha}{2} \left(1 - \frac{\pi\sqrt{6}}{12\delta^{3/2}} \right) - \frac{\alpha^{5/3}}{2} \frac{\sqrt{2\pi} 3^{1/6}}{24\delta^{1/2}} \Gamma\left(\frac{1}{6}\right) \right]. \quad (46)$$

Самым главным результатом проделанных выкладок является второе слагаемое под знаком логариф-

ма. Мы видим, что у дебаевского снижения потенциала ионизации ($\alpha/2$) появляется численный множитель меньше единицы. Учет высоковозбужденных состояний привел к принципиальному, до численного множителя, изменению дебаевской поправки в снижении потенциала ионизации. Это и есть искомый результат, обнаруженный экспериментально и для него не нужно дополнительное, искусственное отталкивание. Найденный эффект реализуется в плазме любых элементов.

Объяснение этого результата нетривиально. Возбужденный атом, учитываемый в статистической сумме атома, дает вклад в давление как одна частица. Если же отнести его к ионизованной компоненте, то он проявляет себя как две частицы. Сама концентрация этих состояний невелика, но связанный с ней вклад порядка $k_B T$. На величине статистической суммы атома это практически не сказывается, но вклад в снижение потенциала ионизации и добавка к давлению оказываются порядка плазменного параметра, что и приводит к существенному уменьшению дебаевской поправки. Еще один аргумент в пользу необходимости модификации дебаевской поправки. Полученная в каноническом ансамбле, она содержит интегрирование по расстояниям, и, тем самым, содержит вклад от области фазового пространства, соответствующего вкладу высоковозбужденных атомов. Но он также уже учтен в статистической сумме атома, что означает двойной его учет.

Ввиду принципиальной важности полученного результата и в методических целях выполним суммирование в (43) непосредственно:

$$\Sigma_{\text{NNA}} = \Sigma_{\text{PL}} + \Delta \Sigma_a, \quad (47)$$

где

$$\Delta \Sigma_a = \sum_{k=1}^{\infty} 2k^2 \left(1 + \frac{\beta Ry}{k^2} \right) \omega_k. \quad (48)$$

Рассмотрим величину эффективной заселенности:

$$\omega_k = \exp\left(-\frac{4\pi}{3} r_k^3 (z_e + z_i)\right) = \exp\left(-\left(\frac{k}{k^*}\right)^6\right) = \exp(-Ak^6). \quad (49)$$

Номер k^* и константа A определяются соотношениями:

$$k^* = \sqrt{\beta Ry} \frac{\sqrt{23^{1/6}}}{\alpha^{1/3}}, \quad A = \frac{1}{24} \alpha^2 \frac{1}{(\beta Ry)^3}. \quad (50)$$

Величина ω_k как функция k , фактически ведет себя как ступенька: $\omega_k = 1$, при $k < k^*$ и $\omega_k = 0$, при $k > k^*$, что позволяет просуммировать ряды в (48). Ограничимся расчетом первого члена. Он играет решающую роль.

$$\Delta \Sigma_{2a} = \sum_{k=1}^{k^*} 2k^2 (1) \approx 2 \frac{(k^*)^3}{3}, \quad (51)$$

$$\Delta \Sigma_{2a} = \frac{2}{3} \left[\sqrt{\beta Ry} \frac{\sqrt{23^{1/6}}}{\alpha^{1/3}} \right]^3 = \frac{4\sqrt{6}}{3\alpha} (\beta Ry)^{3/2}, \quad (52)$$

$$\Delta \Sigma_{1a} = \frac{2}{3} \int_0^{\infty} \exp(-At^2) dt = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} = \frac{2\sqrt{6\pi}}{3\alpha} (\beta Ry)^{3/2}. \quad (53)$$

Выражения (52) и (53) различаются на величину $\sqrt{\pi}/2$, значения интеграла из (53) при $A = 1$.

6. УРАВНЕНИЕ ИОНИЗАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ. ФОРМУЛА САХА

Возвращаясь к (40), получим для концентрации свободных электронов и атомов:

$$n_e = n_i = z_e \left(1 + \frac{\alpha}{2} - z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a \right), \quad (54)$$

$$n_a = z_e z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{\text{NNA}}. \quad (55)$$

Это очень важные формулы, которые приводят к модификации традиционного уравнения ионизационного равновесия (21) и искомому парадоксу химической модели:

$$n_a = n_e n_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{\text{NNA}} \exp(-\Delta I), \quad (56)$$

где $\Delta I = 2 \ln \left(1 + \frac{\alpha}{2} - z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a \right)$. Вычислим величину $z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a$ для двух вариантов расчета $\Delta \Sigma_a$:

$$\begin{aligned} z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_{1a} &= z_i \frac{(\beta e^2)^3}{2} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta R y}} \right)^3 \frac{4}{3} (\sqrt{\beta R y})^3 \frac{\sqrt{6}}{\alpha} \\ &= \frac{\alpha^2}{8\pi} \frac{1}{2} \pi \sqrt{\pi} \frac{4\sqrt{6}}{3\alpha} = \alpha \frac{\pi\sqrt{6}}{12}, \end{aligned} \quad (57)$$

$$\begin{aligned} z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_{2a} &= z_i \frac{(\beta e^2)^3}{2} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta R y}} \right)^3 \frac{2}{3} (\sqrt{\beta R y})^3 \frac{\sqrt{6\pi}}{\alpha} \\ &= \frac{\alpha^2}{8\pi} \frac{1}{2} \pi \sqrt{\pi} \frac{2\sqrt{6\pi}}{3\alpha} = \alpha \frac{\pi\sqrt{6}}{24}, \end{aligned} \quad (58)$$

$$z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_{2a} = \alpha \frac{\pi\sqrt{6}}{24} = \frac{\alpha}{2} \frac{\pi\sqrt{6}}{12} = \frac{\alpha}{2} 0.641 = \left(\frac{\alpha}{2} 0.227 \right), \quad (59)$$

$$z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_{1a} = \alpha \frac{\sqrt{6\pi}}{12} = \frac{\alpha}{2} \frac{\sqrt{6\pi}}{6} = \frac{\alpha}{2} 0.724 = \left(\frac{\alpha}{2} 0.256 \right). \quad (60)$$

В скобках указаны значения коэффициентов для классического определения размера орбиты ($\delta = 2$). В обоих случаях эффект существенный. Добавим, что учет второго слагаемого в (48) только усиливает эффект уменьшения дебаевской поправки. Мы столь подробно приводим все выкладки, чтобы любой молодой научный сотрудник смог их повторить и убедиться в существовании обсуждаемого эффекта.

7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получим формулу для снижения потенциала ионизации перейдя от (54) к формуле Саха аналогично (25), (26):

$$n_a = z_e z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{\text{NNA}}, \quad (61)$$

$$n_e = n_i = n - n_a = z_e \left(1 + \frac{\alpha}{2} - z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a \right). \quad (62)$$

Выражая активности $z_{e,i}$ через концентрации $n_{e,i}$, получим:

$$z_{e,i} = \frac{n_{e,i}}{1 + \alpha/2 - z_{e,i} \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a}, \quad (63)$$

$$\begin{aligned} n_a &= n_e n_i \frac{\lambda_e^3}{2(1 + \alpha/2 - z_{e,i} \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a)^2} \Sigma_{\text{NNA}} \\ &= n_e n_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{\text{NNA}} \exp(-\beta \Delta I_{\text{NNA}}), \end{aligned} \quad (64)$$

$$\beta \Delta I_{\text{NNA}} = 2 \ln \left(1 + \frac{\alpha}{2} - z_{e,i} \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a \right). \quad (65)$$

Подставляя (59), (60) получим, с учетом только первого слагаемого в (48) для двух вариантов расчета $\Delta \Sigma_a$:

$$\beta \Delta I_{\text{NNA}} = \begin{cases} 2 \ln \left(1 + \frac{\alpha}{2} 0.359 \right)^2 \\ 2 \ln \left(1 + \frac{\alpha}{2} 0.276 \right)^2 \end{cases} \rightarrow (\alpha \rightarrow 0) \rightarrow \begin{cases} 0.359\alpha \\ 0.276\alpha \end{cases} \quad (66)$$

Последние формулы и описывают главный ПАРАДОКС химической модели, связанный с формальным переносом результата дебаевской теории, полученного в каноническом ансамбле, в химическую модель атомарной плазмы. Оказалось, что при таком переносе дебаевское снижение потенциала ионизации $\Delta I_D = \alpha$ существенно, почти в три раза, уменьшается.

Авторы [22] высказали мысль о том, что полностью ионизованной и одновременно неидеальной плазмы не бывает, неидеальная плазма всегда частично ионизована, поскольку содержит вклад высоковозбужденных атомов, дающий вклад порядка плазменного параметра, как и вклад дебаевских корреляций. Проиллюстрируем этот вывод небольшими выкладками. Рассмотрим плазму “почти” полностью ионизованную, в которой доля возбужденных атомных состояний n_a^* невелика и описывается вторым слагаемым статистической суммы (47):

$$n_a^* = n_e n_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a, \quad (67)$$

Считая $n_a^* \ll n$ и решая уравнение ионизационного равновесия, получим:

$$n_e = n(1 - K), \quad (68)$$

$$n_a^* = nK, \quad (69)$$

где $K = n \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a$. Запишем выражение для давления смеси свободных электронов, ионов и атомов, используя соотношение из [13] для поправки к давлению $\beta \Delta P_a = \frac{\Gamma}{6} - \frac{K}{2}$:

$$\beta P = (n_e + n_i) \left(1 - \frac{\Gamma}{6} + \frac{K}{2} \right) + n_a. \quad (70)$$

Подставляя (68), (69) в (70), получим в линейном по Γ приближении ($K \sim \Gamma$):

$$\beta P = 2n(1 - K) \left(1 - \frac{\Gamma}{6} + \frac{K}{2} \right) + nK \cong 2n \left(1 - \frac{\Gamma}{6} \right). \quad (71)$$

Тем самым, оказывается, что результат, полученный Дебаем в каноническом ансамбле, полностью соответствует нашим результатам, полученным для смеси свободных зарядов и возбужденных атомов. Так что, действительно, в полностью ионизованной, неидеальной плазме всегда содержится вклад возбужденных атомов и, следовательно, полностью ионизованной ее считать некорректно.

На рисунке 1 представлены результаты расчета снижения потенциала ионизации в различных приближениях. “Парадоксальным” результатам соответствуют кривые 3 и 4.

Отметим, что учет вклада возбужденных атомов весьма существенно меняет и параметры предсказанного в [23] плазменного фазового перехода (ПФП). Так, критическая температура (для варианта с $\delta = 1$, обозна-

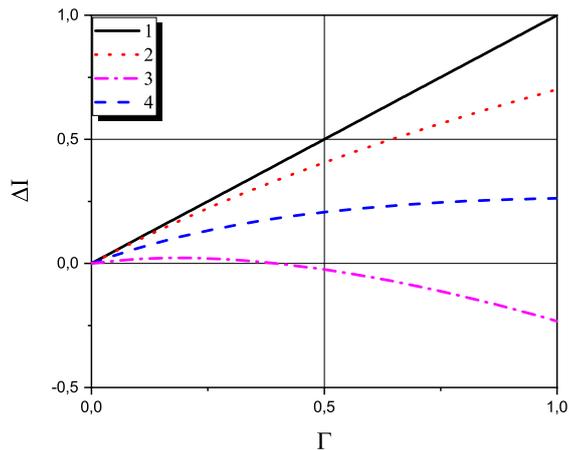


Рисунок 1. Снижение потенциала ионизации в различных химических моделях: 1 — линейный Дебай; 2 — “большой Дебай”; 3 — новый Дебай, $\delta = 1$; 4 — новый Дебай, $\delta = 2$.

ченного кривой 3) оказывается равной 6.18 К (2660 К), при параметре неидеальности в критической точке равным 35.24 (8). Потеря устойчивости дебаевского приближения наступает при параметре неидеальности равным 17.6 (4). В скобках приведены значения параметров, заведенных в [23]. Условия существования ПФП становятся еще более нереальными.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен новый вариант вывода уравнения ионизационного равновесия для атомарной неидеальной плазмы. Сделан вывод о неправомерности автоматического переноса классического результата дебаевской теории для энергии заряда в полностью ионизованной плазме в плазму частично ионизованную. Показано, что при аккуратном переносе такая величина как снижение потенциала ионизации существенно отличается от общепринятого дебаевского значения. Полу-

ченные результаты описывают [21] результаты экспериментов [4, 5] без привлечения дополнительных факторов отталкивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Debye P and Hückel E 1923 *Phys. Z.* **24** 185
2. Кудрин Л П 1974 *Статистическая физика плазмы* (Москва: Атомиздат)
3. Фортов В Е, Храпак А Г и Якубов И Т 2010 *Физика неидеальной плазмы* (Москва: Физматлит)
4. Иванов В Ю, Минцев В Б, Фортов В Е и Дремин А Н 1976 *ЖЭТФ* **71** 216
5. Бушман А В, Ломакин Б А, Сеченов А В, Фортов В Е, Щекотов О Е и Шарипджанов И И 1975 *ЖЭТФ* **69** 1624–33
6. Дихтер И Я и Зейгарник В А 1975 *ТВТ* **13** 483
7. Грязнов В К, Жерноклетов М В, Зубарев В Н, Иосилевский И Л и Фортов В Е 1980 *ЖЭТФ* **78** 573
8. Carnahan N F and Starling K E 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 635
9. Mansoori G A, Carnahan N F, Starling K E and Leland T W 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 1523
10. Theimer O and Wright T 1969 *Phys. Rev.* **180** 308–14
11. Воробьев В С и Хомкин А Л 1977 *Физика плазмы* **3** 885
12. Воробьев В С 2000 Асимптотические методы описания термодинамики низкотемпературной плазмы *Энциклопедия низкотемпературной плазмы* т. Вводный том I ред. Фортов В Е и др (Москва: Наука) с. 293
13. Хомкин А Л и Муленко И А 2003 *ТВТ* **41** 327
14. Веденов А А и Ларкин А И 1959 *ЖЭТФ* **36** 1139
15. Ebeling W, Kraeft W D and Kremp D 1976 *Theory of bound states and ionization equilibrium in plasmas and solids* (Berlin: Akademie-Verlag)
16. Красников Ю Г 1977 *ЖЭТФ* **33** 516
17. Старостин А Н и Рерих В К 2005 *ЖЭТФ* **127** 186
18. Семенов А М 1984 *ДАН СССР* **278** 866
19. Ликальтер А А 1969 *ЖЭТФ* **56** 240
20. Dappen W, Mihalas D, Hummer D G and Mihalas B W 1988 *Astrophys. J.* **332** 261
21. Хомкин А Л, Воробьев В С, Муленко И А и Олейникова Е Н 2001 *Физика плазмы* **27** 369
22. Хомкин А Л, Муленко И А и Шумихин А С 2004 *ТВТ* **42** 835–42
23. Норман Г Э и Старостин А Н 1970 *ТВТ* **8** 413–38

Релаксация сольватных оболочек ионов в смеси жидкостей

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 4 декабря 2022 г.

Аннотация. Рассмотрен выход на равновесие сольватных оболочек ионов в смеси двух растворителей. Проведено молекулярно-динамическое моделирование иона лития в смеси диметилкарбоната и этиленкарбоната в соотношении 1:1. Показано, что время выхода сольватной оболочки на равновесие составляет от наносекунд до десятков наносекунд. Это отличает многокомпонентные смеси жидкостей от однокомпонентных. Вклад во время релаксации оказывает как диффузия молекул из объема жидкости в сольватную оболочку, так и обмены молекул между сольватной оболочкой и ее окружением. Проведены оценки вклада этих механизмов релаксации. Показано, что оба механизма вносят вклад, который может зависеть от конкретной системы и потенциала межатомного взаимодействия. <https://doi.org/10.33849/2022102>

1. ВВЕДЕНИЕ

Свойства сольватных оболочек ионов в жидкости оказывают влияние на взаимодействие с поверхностью электродов [1, 2], перенос заряда [3–8], кинетику химических и электрохимических реакций [1, 7, 9]. При этом важное практическое значение имеют растворы электролитов на основе смеси нескольких растворителей [1, 10]. Растворители такого типа применяются в существующих литий-ионных батареях.

Выход системы на равновесное состояние важен для вычислительных и реальных экспериментов. В вычислительных экспериментах необходимо провести вывод системы на равновесие перед началом анализа [11–14]. Время выхода на равновесие может существенно отличаться для разных материалов и разных измеряемых характеристик системы [15]. При этом существуют различные критерии вывода системы на равновесие [15]. В частности, минимальным требованием является достижение в системе требуемой температуры. Однако, иногда возникают специфические требования для выхода на равновесие, связанные с физикой конкретного материала.

Выход на равновесие сольватных оболочек ионов в однокомпонентных жидкостях обычно происходит достаточно быстро. Координационное число иона выходит на равновесное значение за времена порядка пикосекунд [3, 16, 17]. В некоторых случаях лимитирующим явлением может быть установление равновесных концентраций различных изомеров молекул [18].

В данной работе показано, что выход на равновесие сольватных оболочек ионов в смеси жидкостей занимает как минимум наносекунды. Это накладывает существенные требования на методику моделирования. В частности, создает проблемы для прямого моделирования с использованием первопринципных методов.

В разделе 2 описано молекулярно-динамическое моделирование, использованное в данной работе. В разделе 3 описаны результаты расчетов и механизмы релаксации оболочки. В разделе 4 описаны результаты по диффузии молекул жидкости в оболочку и влияние диффузии на релаксацию. В разделе 5 описано влияние обменов в сольватной оболочке на релаксацию. В разделе 6 приводятся выводы.

Результаты молекулярно-динамического моделирования могут зависеть от выбранного потенциала межатомного взаимодействия [19, 20]. В данной работе про-

ведены расчеты с использованием двух различных потенциалов, что позволяет говорить об общности результатов.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Использовался метод классической молекулярной динамики. Расчеты выполнены с использованием программного пакета GROMACS [21]. Рассматривается система, содержащая 200 молекул диметилкарбоната (DMC), 200 молекул этиленкарбоната (EC) и один ион Li^+ .

Для описания межатомного взаимодействия использовались потенциалы OPLS-AA [22] и GROMOS54A7 [23]. Проведение вычислений с двумя различными потенциалами позволяет говорить, что результаты не зависят от выбора межатомного потенциала. Для получения параметров потенциалов, топологий, химических связей в молекуле и частичных зарядов молекулы использовались LigParGen [24] и ATB (Automated topology builder) [23]. Температура системы 300 К. Давление 1 бар. Шаг численного интегрирования 1 фс. Молекулы добавлялись в расчетную ячейку в случайные места. Далее в случайное место добавлялся один ион лития. Проводилась минимизация энергии для исключения перекрытия молекул. Проводился вывод системы на равновесие в расчете с применением термостата и баростата. Вычислялись координационные числа иона по отношению к различным компонентам жидкости. Для вычисления координационного числа интегрировалась парная корреляционная функция ион-молекулы жидкости вплоть до первого минимума (рисунок 1). Считалось, что молекула находится на расстоянии r от иона, если хотя бы один атом этой молекулы находится на расстоянии r . Это предположение использовалось для построения парной корреляционной функции. В органических растворителях атомом молекулы, наиболее близким к иону, обычно является атом кислорода [3]. Было проверено, что координационные числа, полученные на основе количества атомов кислорода вокруг иона и количества молекул вокруг иона, совпадают.

Времена обменов молекул сольватной оболочки получились, исходя из времени между изменением соответствующего координационного числа по отношению к равновесному значению.

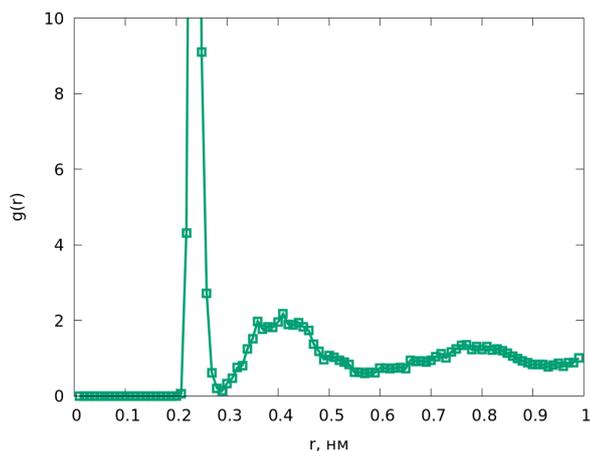


Рисунок 1. Парная корреляционная функция для иона Li^+ и молекул диметилкарбоната с потенциалом GROMOS.

3. СКОРОСТЬ РЕЛАКСАЦИИ СОЛЬВАТНОЙ ОБОЛОЧКИ

Получены зависимости координационных чисел от времени моделирования. Рисунок 2 демонстрирует выход на равновесие координационных чисел, усредненных по четырем траекториям с независимыми начальными условиями. Выход на равновесие занимает примерно 4 нс. При этом суммарное координационное число выходит на постоянное значение очень быстро. Это означает, что в начале моделирования достаточно быстро устанавливается структура сольватной оболочки из 5–6 молекул (в зависимости от траектории). Однако, состав молекул в оболочке не является равновесным. В оболочке присутствует примерно одинаковое количество молекул диметилкарбоната и этиленкарбоната. Это связано с тем, что изначально молекулы равномерно перемешаны в соотношении 1:1. Однако, в данном случае диметилкарбонат существенно сильнее связывается с ионом и поэтому энергетически выгодно сформировать оболочку, содержащую больше диметилкарбоната, чем этиленкарбоната. Это приводит к изменению состава оболочки в сторону увеличения количества молекул диметилкарбоната с сохранением суммарного числа молекул.

Наблюдаемые флуктуации суммарного координационного числа могут быть устранены путем использования большего числа траекторий. При этом можно использовать, в том числе, очень короткие траектории. С другой стороны, координационные числа по отдельным компонентам оболочки, а значит и состав оболочки, невозможно получить, используя усреднение по коротким траекториям.

Зависимости координационного числа для диметилкарбоната без усреднения по траекториям показаны на рисунках 3, 4. Данные рисунки демонстрируют результаты, полученные при использовании различных потенциалов межатомного взаимодействия. Видно, что равновесное значение количества молекул диметилкарбоната в сольватной оболочке равно 4 при использовании потенциала OPLS. При этом в начале моделирования количество молекул диметилкарбоната в оболочке порядка 1–2. Для потенциала GROMOS стартовое значение 4, а равновесное 3. Изменение координационного числа происходит путем перехода дополнительных мо-

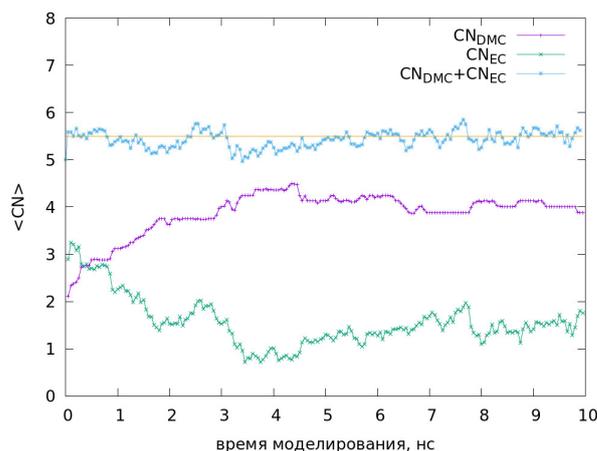


Рисунок 2. Зависимость усредненного по четырем траекториям координационного числа от времени с начала моделирования для системы DMC/EC с потенциалом OPLS-AA. Показано усредненное по четырем траекториям количество молекул DMC, EC и их сумма в сольватной оболочке иона Li^+ . Сплошная горизонтальная линия соответствует среднему суммарному координационному числу.

лекул диметилкарбоната из объема жидкости в сольватную оболочку.

Из рисунков 2, 3, 4 видно, что время выхода количества молекул диметилкарбоната в оболочку на равновесное значение составляет от наносекунд до десятков наносекунд в зависимости от выбора потенциала межатомного взаимодействия. Таким образом, независимо от выбора потенциала взаимодействия, время релаксации превышает наносекунду. Это существенно больше времен выхода на равновесие координационного числа в однокомпонентной системе, которое не превышает пикосекунды [3, 16, 17].

Процесс перехода молекул из объема жидкости в сольватную оболочку можно условно разделить на два этапа: диффузия молекулы в локальную окрестность сольватной оболочки и переход молекулы из локальной окрестности в оболочку. При этом обмена между оболочкой и локальным окружением происходят по прыжковому механизму.

4. ДИФFUЗИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Рассмотрим первый механизм релаксации оболочки: диффузионный перенос молекул из объема жидкости в окрестность оболочки. Данный процесс лимитируется коэффициентом диффузии молекул. Данный коэффициент диффузии отвечает за перенос вне сольватной оболочки. По мере приближения к иону коэффициент диффузии уменьшается и диффузионный перенос замедляется. Однако, в первом приближении коэффициент диффузии вне сольватной оболочки все же можно считать постоянным.

Коэффициент диффузии можно получить используя формулу Эйнштейна

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt, \quad (1)$$

где r — смещение молекулы за время t , D — коэффициент диффузии молекулы, $\langle \rangle$ — соответствует усреднению. Оценки коэффициентов диффузии по данным

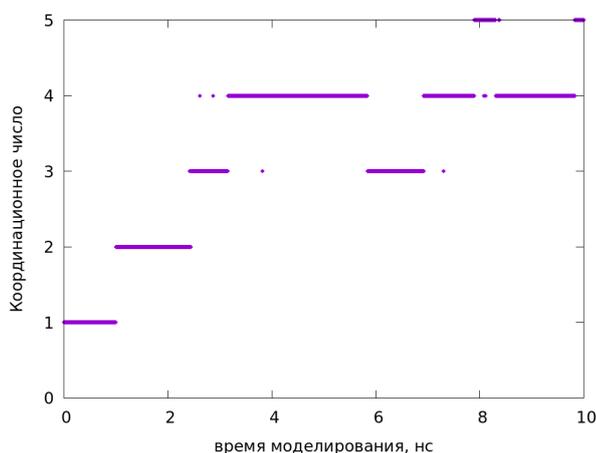


Рисунок 3. Зависимость координационного числа от времени с начала моделирования для системы DMC/EC с потенциалом OPLS-AA. Показано количество молекул DMC в сольватной оболочке иона Li^+ .

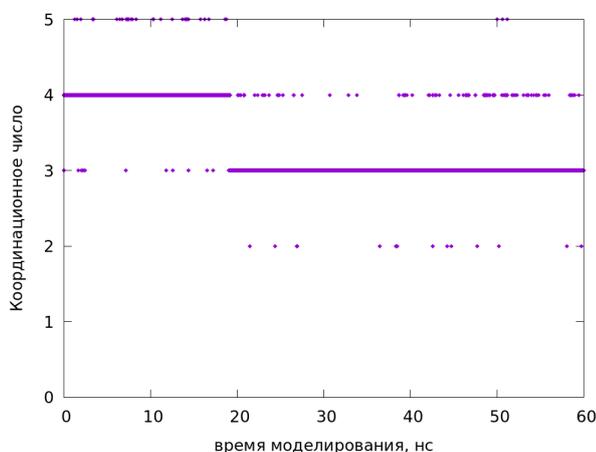


Рисунок 4. Зависимость координационного числа от времени с начала моделирования для системы DMC/EC с потенциалом GROMOS. Показано количество молекул DMC в сольватной оболочке иона Li^+ .

молекулярной динамики показаны в таблице 1. Значения коэффициентов диффузии различных молекул при использовании одного и того же потенциала достаточно близки по величине. Это можно объяснить тем, что обе молекулы диффундируют в одной и той же смеси. Вязкость смеси одинакова для этих молекул. Кроме того, их характерный размер достаточно близок.

На основе коэффициентов диффузии можно провести оценку времени диффузии молекул из объема жидкости в окрестность сольватной оболочки.

$$t_D = l^2/6D, \quad (2)$$

где t_D — искомое время диффузии молекул в окрестность оболочки. В данном случае предполагается, что коэффициент диффузии D не зависит от расстояния до иона. Данное предположение выполняется только вне сольватной оболочки. Характерное время рассчитано для диффузии на расстояние $l = 1$ нм. Данное расстояние примерно соответствует объему вне двух слоев сольватной оболочки (рисунок 1). Время диффузии со-

Таблица 1. Коэффициенты диффузии молекул в различных смесях органических жидкостей.

Молекула		потенциал	$D \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$	$t_D, \text{ нс}$
DMC	OPLS	0.5	0.5	
EC	OPLS	0.54	0.5	
DMC	GROMOS	0.011	20	
EC	GROMOS	0.009	25	

ставляет 0.5 нс для потенциала OPLS. Для потенциала GROMOS эта величина составляет 20–25 нс. Таким образом, медленный диффузионный перенос вносит вклад в скорость релаксации оболочки. В случае потенциала GROMOS этот вклад является определяющим. В случае потенциала OPLS, как будет показано далее, важным является как диффузия молекул в оболочку, так и обмены между оболочкой и окружающей жидкостью.

Одним из факторов, влияющих на диффузию молекул при моделировании, является размер ячейки моделирования. Известно, что имеется существенная зависимость коэффициента диффузии жидкости от размера ячейки моделирования. Эта зависимость описывается соотношением [25–28]

$$D_L = D_\infty - \xi kT/6\pi\eta L, \quad (3)$$

где D_L — коэффициент диффузии в ячейке моделирования размером L , D_∞ — коэффициент диффузии в системе бесконечного размера, $\xi \approx 2.837297$, η — вязкость жидкости, T — температура, k — постоянная Больцмана. Таким образом, с увеличением размера ячейки моделирования коэффициент диффузии увеличивается. Это значит, что при уменьшении размера ячейки моделирования будет замедляться выход оболочки на равновесие. При этом, для моделирования сольватных оболочек могут использоваться системы достаточно малого размера, однако это требует еще более долгого выхода системы на равновесие.

5. РЕЛАКСАЦИЯ ЧЕРЕЗ ОБМЕНЫ В СОЛЬВАТНОЙ ОБОЛОЧКЕ

Второй механизм релаксации оболочки: обмен молекул между локальным окружением оболочки и самой оболочкой. Он происходит после того как нужные молекулы попали в локальную окрестность оболочки по диффузионному механизму. По литературным данным времена обменов органических молекул в сольватной оболочке ионов могут достигать десятков наносекунд [7, 29]. Времена обменов атомов в сольватной оболочке представлены в таблице 2.

Видно, что времена обменов при использовании потенциала OPLS близки по величине к характерному времени диффузионной релаксации. При этом лимитирующим является обмен молекул диметилкарбоната. Молекулы этиленкарбоната более склонны к выходу из оболочки, однако они быстро в нее возвращаются. Таким образом, оба механизма: и диффузия, и обмен молекул, вносят вклад в итоговое время релаксации оболочки в случае потенциала OPLS. С другой стороны, времена обменов в оболочке с точки зрения потенциала GROMOS составляют 0.32 нс и 0.16 нс, что намного

Таблица 2. Времена обмена молекул между сольватной оболочкой и окружающей жидкостью.

Молекула потенциал t_{exch} , нс		
DMC	OPLS	0.6
EC	OPLS	0.04
DMC	GROMOS	0.32
EC	GROMOS	0.16

меньше времени диффузионной релаксации с тем же потенциалом. Релаксация оболочки при использовании потенциала GROMOS обусловлена диффузией молекул из объема жидкости в окрестность сольватной оболочки.

6. ВЫВОДЫ

Показано, что время выхода сольватной оболочки ионов на равновесие в многокомпонентных смесях существенно больше, чем в однокомпонентных. Релаксация оболочки в многокомпонентной системе происходит на масштабах от наносекунд до десятков наносекунд. Этот процесс связан с медленной диффузией молекул из объема жидкости в окрестность сольватной оболочки и с редкими обменами между сольватной оболочкой и окружающей жидкостью.

При помещении иона в систему состав сольватной оболочки примерно соответствует соотношению концентраций молекул в системе. Это значит, что если в системе было равно количество молекул каждого вида, то равное количество молекул будет и в сольватной оболочке. При этом общее количество молекул в оболочке выходит на равновесие достаточно быстро. Затем в течение длительного времени выходит на равновесие состав оболочки.

Выделено два основных механизма релаксации сольватной оболочки ионов в многокомпонентных системах. Первый механизм связан с диффузией молекул из объема жидкости в локальную окрестность иона. Вторым механизмом связан с последующим переходом молекул из локальной окрестности иона в сольватную оболочку. Оба эти механизма могут реализовываться в разной степени, в зависимости от конкретных молекул и конкретного потенциала межатомного взаимодействия.

Результаты получены с использованием двух потенциалов межатомного взаимодействия (OPLS и GROMOS). Это подтверждает качественную общность результатов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Расчеты были проведены и использованием ресурсов Суперкомпьютерного центра ОИВТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pavlov S, Danilova V, Sivakov V and Kislenco S 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 16746–16754
2. Zhiyi Gao, Zongjing Lu, Yining Zhang, Jing Xia, Xuejing Zhang, Chao Sun, Yijun Yang, Yong Xu, Ke Wang, Xi Wang J Y 2022 *Chem. Eng. Sci.* **254** 117633
3. Orekhov M A 2021 *J. Mol. Liq.* **343** 117647
4. Orekhov M A 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 32398–32403
5. Liu H and Maginn E 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 114508
6. Dai J x, Zhang W, Ren C l and Guo X j 2020 *J. Mol. Liq.* 114059
7. Smirnov V and Kislenco S 2019 *ChemPhysChem* **20** 1960–1966
8. Kumar P and Yashonath S 2019 *J. Mol. Liq.* **277** 506–515
9. Borodin O, Olguin M, Spear C E, Leiter K W and Knap J 2015 *Nanotechnology* **26** 354003
10. Martínez-Crespo P, Otero-Lema M, Cabeza O, Montes-Campos H and Varela L M 2022 *J. Mol. Liq.* **359** 119188
11. Bakulin I K, Kondratyuk N D, Lankin A V and Norman G E 2021 *J. Phys.: Conf. Ser.* **1787**
12. Kondratyuk N D, Norman G E and Stegailov V V 2016 *Polymer Science Series A* **56** 825–836
13. Kondratyuk N D, Norman G E and Stegailov V V 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 204504
14. Garkul A and Stegailov V 2022 *Sci. Rep.* **12** 13325
15. Kuksin A Y, Morozov I V, Norman G E, Stegailov V V and Valuev I A 2005 *Mol Simul* **31** 1005–1017
16. Lankin A V, Norman G E and Orekhov M A 2015 *Journal of Physics: Conference Series* **653** 12155
17. Орехов М А 2021 *ЖФХ* **95** 1538–1543
18. Reddy S K and Balasubramanian S 2012 *J. Phys. Chem. B* **116** 14892–14902
19. Klasczyk B and Knecht V 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 0–12
20. Kuzmina E V, Karaseva E V and Kolosnitsyn V S 2022 *Russ. J. Phys. Chem. A* **96** 115–124
21. Berendsen H, van der Spoel D and van Drunen R 1995 *Comput. Phys. Commun.* **91** 43–56
22. Jorgensen W L, Maxwell D S and Tirado-Rives J 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 11225–11236
23. 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
24. Dodda L S, Cabeza de Vaca I, Tirado-Rives J and Jorgensen W L 2017 *Nucleic Acids Research* **45** W331–W336
25. Yeh I C and and Gerhard Hummer 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 15873
26. Yeh I C and Hummer G 2004 *Biophys. J.* **86** 681–689
27. Dünweg B and Kremer K 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 6983–6997
28. Orekhov M A 2021 *J. Mol. Liq.* **322** 114554
29. Smirnov V S and Kislenco S A 2017 *Chem. Phys. Chem.* **19** 75–81

Особенности функций распределения по скоростям и энергиям для пылевой фракции в присутствии пыле-акустического солитона

Ф. М. Трухачёв^{1,2,3}, Н. В. Герасименко², М. М. Васильев^{1,3} и О. Ф. Петров^{1,3}

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

² Межгосударственное образовательное учреждение высшего образования «Белорусско-Российский университет», проспект Мира, 43, Могилев 212000, Беларусь

³ Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: ftru@mail.ru

Статья поступила в редакцию 4 декабря 2022 г.

Аннотация. Рассмотрен случай движения одномерного пыле-акустического солитона в пылевой плазме. Для случая холодной пылевой фракции рассчитаны функции распределения по скоростям и энергиям, возмущенные солитоном. <https://doi.org/10.33849/2022103>

1. ВВЕДЕНИЕ

Пылевой (коллоидной) плазмой называют плазму, которая, кроме электронов и ионов, содержит фракцию заряженных пылевых частиц микронных и субмикронных размеров [1]. Исследование свойств пылевой плазмы связано с такими физическими и техническими проблемами как: формирование звезд и планет, физика активных броуновских частиц, очистка технологических помещений и реакторов и др. [2, 3]. Отличительной особенностью экспериментов с пылевой плазмой является доступность измерительных инструментов и технологий. Относительно большие размеры пылевых частиц, а также их большая инертность позволяет использовать видеокамеры для регистрации процессов и явлений в пылевой плазме. Отметим, что многие явления становятся возможным наблюдать непосредственно. Важным классом таких явлений являются различные процессы самоорганизации, в частности, волновые явления. В плазме без магнитного поля наиболее распространенной волновой модой является пыле-акустическая мода, теоретически предсказанная в 1990 году [4] и детально исследованная впоследствии [2, 3]. Как правило, скорость и частота пыле-акустических волн лежит в диапазонах $C_d \sim 1\text{--}10$ см/с, $\omega_d \sim 10\text{--}100$ с⁻¹ соответственно. В лабораторных экспериментах исследовались как самовозбуждаемые волны [5–9], так и волны с искусственным возбуждением [10]. В большинстве случаев волны в разрядной пылевой плазме вызывают сильную модуляцию пылевой концентрации, что делает их хорошо наблюдаемыми и свидетельствует об их нелинейности. Нелинейные пыле-акустические волны в плазме часто имеют солитоподобный профиль и приводят к кинетическому разогреву пылевой фракции и ускорению заряженных частиц [5–7, 9]. Анализ функций распределения по скоростям $f(v)$ для пылевой фракции обнаружил ее анизотропность [11–13]. В частности, ширина функции распределения в продольном направлении $f(v_{\parallel})$ превышала ширину функции распределения в поперечном направлении $f(v_{\perp})$. В работе [14] показано, что ионно-звуковые солитоны сильно влияют на функции распределения ионной фракции, приводя к ее уширению. Целью настоящей работы является теоретический анализ функции распределения пылевой фракции, возмущенной пыле-акустическими солитонами.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ. ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО СКОРОСТЯМ

Рассмотрим модель плазмы, содержащей кроме электронов и ионов также пылевые частицы постоянного радиуса r_d и заряда Z . Будем считать, что дрейф заряженных частиц отсутствует, так же как и магнитное поле. Тогда в одномерном случае для рассматриваемой модели можно записать систему МГД-уравнений, содержащую нормированные уравнения движения и непрерывности для пылевой фракции, а также уравнения Больцмана для электронов и ионов [9]:

$$\frac{\partial v_d}{\partial t} + v_d \frac{\partial v_d}{\partial x} = \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial N_d}{\partial t} + \frac{\partial N_d v_d}{\partial x} = 0, \quad (2)$$

$$N_e(\Phi) = \frac{n_e}{n_{e0}} = \exp\left(\frac{e\varphi}{T_e}\right) \equiv \exp\left(\frac{\Phi}{\beta\delta_i}\right), \quad (3)$$

$$N_i(\Phi) \equiv \frac{n_i}{n_{i0}} = \exp\left(-\frac{\Phi}{\delta_i}\right). \quad (4)$$

Здесь n_j , n_{j0} , T_j — концентрации, начальные концентрации и температуры частиц сорта j ($j = e, i, d$ для электронов, ионов и пылевых частиц соответственно), $\delta_j = n_{j0}/Zn_{d0}$, $\Phi = e\varphi/C_d^2 m_d$ — нормированный потенциал, $C_d = \sqrt{Z^2 n_{d0} T_i / m_d n_{i0}}$ — пыле-акустическая скорость, m_d — масса пылевых частиц, $\beta = T_e/T_i$. Скорость пылевой фракции, нормированная на C_d , обозначена символом v_d . Временная t и пространственная x переменные нормированы на ω_d^{-1} и λ_D соответственно, где $\lambda_D = \sqrt{T_i/4\pi e^2 n_{i0}}$ — радиус Дебая, $\omega_d = \sqrt{4\pi Z^2 n_{d0} e^2 / m_d}$ — плазменная частота для пылевой компоненты. Для анализа стационарных солитонных решений введем переменную $S = x - Mt$, где $M = V/C_d$ — число Маха, V — скорость волны в лабораторной системе координат. Замена переменных позволяет избавиться от производной по времени в исходной системе уравнений (1)–(4) получив, таким образом, систему обыкновенных дифференциальных уравнений. Далее, используя несложные преобразования (подробнее см. [15]), можно получить выражение для нормированной пылевой концентрации:

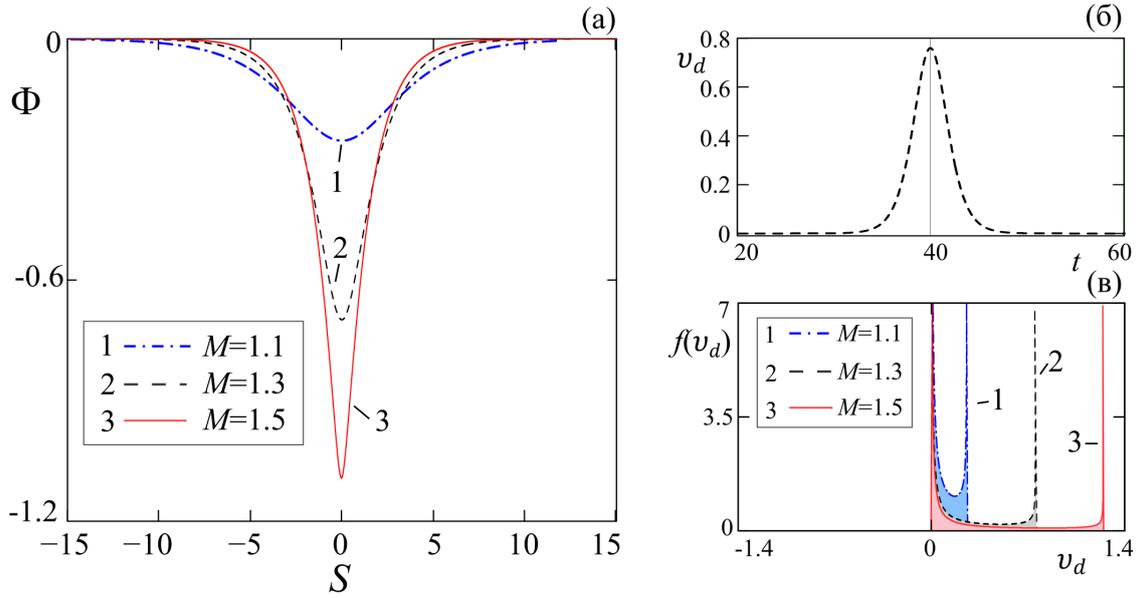


Рисунок 1. (а) Профиль потенциала пыле-акустического солитона при $\delta_i = 1.5$ и $\beta = 60$ для разных значений M . (б) Зависимость скорости пробной пылевой частицы от времени при $M = 1.3$. (в) Возмущенная солитоном функция распределения по скоростям для пылевой фракции при разных значениях M .

$$N_d(\Phi) = \frac{M}{\sqrt{M^2 + 2\Phi}}. \quad (5)$$

Теперь концентрации всех заряженных частиц и потенциал можно связать единственным уравнением Пуассона в нормированном виде:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial S^2} = \delta_e \exp\left(\frac{\Phi}{\beta \delta_i}\right) - \delta_i \exp\left(-\frac{\Phi}{\delta_i}\right) + \frac{M}{\sqrt{M^2 + 2\Phi}}. \quad (6)$$

Солитонные решения произвольных амплитуд можно найти с помощью численного интегрирования уравнения (6). На рисунке 1(а) представлены профили потенциала пыле-акустических солитонов при $\delta_i = 1.5$ и $\beta = 60$ [9], для разных значений M . Как видно, с увеличением скорости солитона растет его амплитуда и уменьшается ширина. В работе [14] исследовалась ионная функция распределения по скоростям, возмущенная ионно-звуковыми солитонами. Анализ сводился к моделированию движения ионов при взаимодействии с докритическим солитоном. Исследуемый ансамбль ионов содержал N частиц. В результате моделирования было показано, что плазма в окрестности солитона и плазма с постоянным ионным пучком имеют сходные функции распределения по скоростям для ионной фракции. В данной работе мы рассмотрим влияние солитонов на функции распределения по скоростям для пылевой фракции. В отличие от [14] рассмотрим движение одной частицы в течение большого промежутка времени. Здесь мы воспользуемся эргодичностью однородной плазмы, что позволяет перейти от анализа по ансамблю частиц к анализу по одной частице за большой промежуток времени.

Для большого ансамбля частиц выражение для функции распределения по проекциям скоростей можно записать в виде $f(v_d) = \Delta N / N \Delta v_d$, где v_d — скорость

пылевых частиц вдоль оси x , ΔN — число частиц со скоростями в диапазоне от v_d до $v_d + \Delta v_d$, N — полное количество частиц в ансамбле [14]. С учетом эргодичности для большого промежутка времени можно воспользоваться эквивалентным выражением

$$f(v_d) = \frac{\Delta t}{\tau |v_d|}. \quad (7)$$

Здесь Δt — время, в течение которого выбранная частица имеет скорость в диапазоне от v_d до $v_d + \Delta v_d$, τ — общее время наблюдения. В невозмущенной плазме с холодной пылевой фракцией ($T_d = 0$), функция распределения будет отлична от нуля только при $v_d = 0$, поскольку пылевые частицы с ненулевыми скоростями в таком случае отсутствуют. В окрестности солитона скорости частиц возмущаются, как следствие меняется их функция распределения. Чтобы найти возмущенную функцию распределения рассмотрим такой промежуток времени τ , чтобы он симметрично содержал в себе солитон. То есть, чтобы при $t = \tau/2$ солитон находился в центре исследуемой области (как показано на рисунке 1(б)). Задача взаимодействия пылевой частицы с пыле-акустическим солитоном подробно исследована в работе [16]. Для расчета параметров движения частиц использовался второй закон Ньютона, с помощью которого исследовалось движение заряженной пылевой частицы под действием электрического поля солитона. Рассмотрен консервативный и диссипативный случаи. Мы будем действовать так же. Моделируемая ситуация следующая: солитон, движущийся слева направо, изначально расположен в начале координат, анализируемая пылевая частица имеет начальное положение $x_d = 50$. Второй закон Ньютона для нее можно записать в нормированном виде [9]:

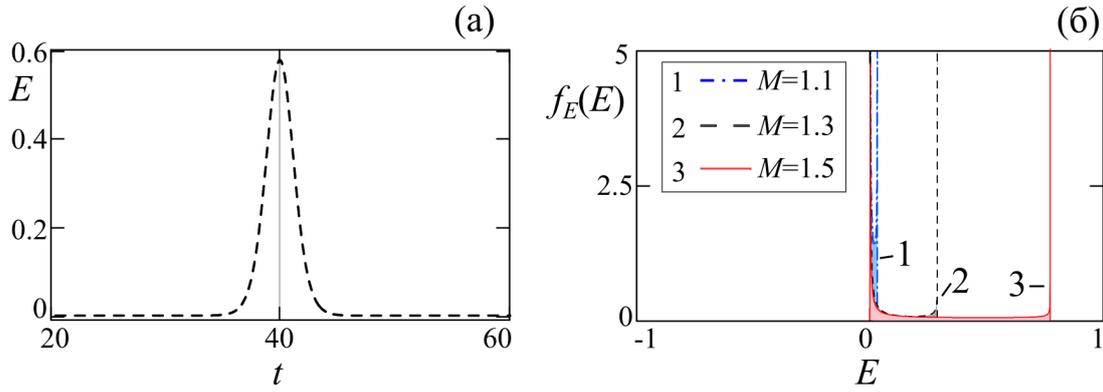


Рисунок 2. (а) Зависимость кинетической энергии пробной пылевой частицы от времени при $M = 1.3$. (б) Возмущенная солитонем функция распределения по энергиям для пылевой фракции при разных значениях M .

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d\Phi}{dx}. \quad (8)$$

Формула (8) отличается от формулы (7) из [9] тем, что мы пренебрегли силой трения. На рисунке 1(б) показано решение $v_d(t)$ уравнения (8) для нашего случая при $M = 1.3$. Функция $v_d(t)$ при $t = 20-40$ является неубывающей $\Delta v_d \geq 0$, в то время как при $t = 40-60$ имеем $\Delta v_d \leq 0$. Тогда из формулы (7) получим для первого и второго интервалов соответственно

$$f_1(v_d) = \frac{1}{\tau(\Delta v_d/2\Delta t)}; \quad f_2(v) = -\frac{1}{\tau(\Delta v_d/2\Delta t)}. \quad (9)$$

Поскольку функция $v_d(t)$ симметрична относительно $t = 20$, $f(v_d) = f_1(v_d) = f_2(v_d)$. При $\Delta t \rightarrow 0$ получим окончательно

$$f(v_d) = \frac{2}{\tau(dv_d/dt)}. \quad (10)$$

Формула (10) является точной. В нашем случае зависимость $v_d(t)$ найдена численно, поэтому и функцию распределения мы найдем численно. Зависимости $f(v_d)$ представлены на рисунке 1(в) для разных значений M . Можно отметить, что возмущенная солитонем функция распределения по проекциям скоростей имеет два максимума. Один из них находится в нуле (при $v_d = 0$), в работе [9] этот максимум назван фундаментальным, поскольку он определяется невозмущенными частицами. В отсутствие солитонов ему соответствует δ -функция (предельный случай распределения Максвелла при $T_d = 0$). Положение второго максимума функции распределения зависит от скорости и амплитуды солитона. В частности, он смещается вправо с ростом амплитуды солитона. Для больших амплитуд второй максимум находится в сверхзвуковой области $v_d > 1$. Полученные результаты согласуются с результатами [9].

3. ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ЭНЕРГИЯМ

В рассматриваемом случае холодной плазмы пылевые частицы имеют нулевую начальную скорость. В окрестности солитона частицы приобретают скорость только вдоль оси x , т.е. $v_d \equiv (v_d)_x$ при этом $(v_d)_y = (v_d)_z \equiv 0$. Кроме того, как показано на рисунке 1(б) $v_d \geq 0$. Следовательно $|v_d| \equiv v_d$. Таким образом, в рассматриваемом случае распределение по абсолютной скорости и распределение по проекциям скоростей совпадают. Для поиска функции распределения по энергиям $f_E(E)$, где $E = v_d^2/2$ — нормированная кинетическая энергия, учтем равенство $f_E(E)dE = f(v_d)dv_d$, в результате чего получим

$$f_E(E) = f(v_d) \frac{dv_d}{dE} = \frac{2}{\tau(dE/dt)}. \quad (11)$$

Зависимость $E(t)$ представлена на рисунке 2(а). Эту зависимость нетрудно получить, зная $v_d(t)$ (см. рисунок 1(б)). С помощью зависимости $E(t)$ можно определить $f_E(E)$ по формуле (11). График возмущенной функции распределения по энергиям при разных значениях параметра M приведен на рисунке 2(б). Все остальные параметры соответствуют рисунку 1(в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически исследовано влияние одномерного консервативного пыле-акустического солитона на функцию распределения по проекциям скоростей для пылевой фракции $f(v_d)$ и соответствующую функцию распределения по энергиям $f_E(E)$. Показано, что солитон сильно искажает изначально равновесное распределение частиц. В частности, солитон приводит к появлению дополнительного выраженного максимума функции распределения в области $v_d > 0$. Полученные результаты указывают на то, что в экспериментах следует ожидать уширения функции $f(v_d)$ в направлении движения нелинейных волн. Полученные аналитические выражения для возмущенной солитонем функции распределения можно легко обобщить на случай ионно- и электронно-акустической моды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goertz C 1989 *Reviews of Geophysics* **27** 271–292
2. Фортов ВЕ, Храпак АГ, Храпак СА, Молотков ВИ и Петров ОФ 2004 *Успехи физических наук* **174** 495–544
3. Shukla P K and Mamun A 2015 *Introduction to dusty plasma physics* (CRC press)
4. Rao N, Shukla P and Yu M Y 1990 *Planetary and space science* **38** 543–546
5. Schwabe M, Rubin-Zuzic M, Zhdanov S, Thomas H and Morfill G 2007 *Physical review letters* **99** 095002
6. Teng L W, Chang M C, Tseng Y P and Lin I 2009 *Physical review letters* **103** 245005
7. Chang M C, Teng L W and Lin I 2012 *Physical Review E* **85** 046410
8. Williams J 2016 *Nature Physics* **12** 529–530
9. Trukhachev F, Vasiliev M, Petrov O and Vasilieva E 2019 *Physical Review E* **100** 063202
10. Heidemann R, Zhdanov S, Sütterlin R, Thomas H and Morfill G 2009 *Physical review letters* **102** 135002
11. Williams J D and Thomas Jr E 2006 *Physics of plasmas* **13** 063509
12. Williams J D and Thomas Jr E 2007 *Physics of plasmas* **14** 063702
13. Trukhachev F, Boltnev R, Alekseevskaya A, Vasiliev M and Petrov O 2021 *Physics of Plasmas* **28** 093701
14. ФМ Трухачев ММ Васильев и Петров ОФ 2022 *Физика плазмы* **48** 967–974
15. ФМ Трухачев ММ Васильев и Петров ОФ 2020 *Теплофизика высоких температур* **58** 563–583
16. Trukhachev F, Vasiliev M, Petrov O and Vasilieva E 2021 *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* **54** 095702

Влияние примеси кислорода на структуру комплексной плазмы в разряде постоянного тока

А. В. Зобнин, А. М. Липаев и А. Д. Усачев

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

E-mail: zobnin@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 5 декабря 2022 г.

Аннотация. В условиях плазмы с низкой степенью ионизации, характерной для экспериментов с комплексной плазмой, даже малая примесь кислорода в инертном газе приводит к появлению достаточного количества отрицательных ионов, чтобы оказать существенное влияние на заряды и пространственное распределение пылевых микрочастиц. В работе представлена модель продольно-однородного положительного столба разряда постоянного тока в неоне с примесью кислорода и с облаком микрочастиц. Модель адаптирована к условиям экспериментов на установке “Плазменный кристалл-4” [1] на борту Международной космической станции в условиях микрогравитации. Расчеты показывают, что уже при концентрации примеси кислорода в неоне на уровне 0.1% отношение концентрации отрицательных ионов к концентрации электронов на оси разряда может составлять более 5. Наличие облака отрицательных ионов приводит к своеобразной конкуренции между отрицательными ионами и отрицательно заряженными микрочастицами за положение вблизи оси разряда. В результате этой конкуренции распределение концентрации микрочастиц приобретает провал вблизи оси разряда, а ширина потока отрицательных ионов несколько возрастает по сравнению с разрядом без микрочастиц. <https://doi.org/10.33849/2022104>

1. ВВЕДЕНИЕ

Комплексная плазма является примером неравновесной самоорганизующейся системы, состоящей из большого числа макроскопических частиц, обычно микронных размеров, находящихся в низкотемпературной плазме и приобретающих заряд вследствие потоков электронов и ионов. Частицы микронных размеров удобно наблюдать оптическими методами. Сильное взаимодействие микрочастиц друг с другом, а также с полями и потоками заряженных частиц в плазме приводит к формированию упорядоченных структур различных типов, от слабо упорядоченного “жидкостного”, или даже “газообразного” состояния [2] состояния до вполне упорядоченных “плазменных кристаллов” [3]. В ряде случаев формируются линейно упорядоченные структуры наподобие струн, состоящих из эквидистантно расположенных микрочастиц, при том, что “струны” могут располагаться неупорядоченно друг относительно друга, или находиться в движении. В комплексной плазме часто наблюдаются коллективные движения микрочастиц в виде вихрей или волн плотности.

В настоящее время продолжают исследования комплексной плазмы в условиях микрогравитации на установке “Плазменный кристалл-4” [1] на борту Международной космической станции. В ходе этих экспериментов обнаружены новые явления, связанные со взаимодействием пылевых структур с разрядом постоянного тока, такие как значительное увеличение яркости свечения разряда в области расположения протяженного пылевого облака [4], поперечная неустойчивость разряда [5], распространение пыле-ионизационных волн [6], изменение характера упорядоченности пылевой структуры со временем (нарастание длины цепочек частиц) [7] и др.

В связи с сильным взаимным влиянием плазмы на пылевые частицы и пылевых частиц на параметры газоразрядной плазмы представляет интерес проанализировать влияние примесей молекул, способных образовывать отрицательные ионы, на свойства пылевых структур

в газоразрядной плазме. Молекулярные примеси могут поступать в плазму как вследствие натекания атмосферного воздуха, так и вследствие плазменного травления микрочастиц и стенок разрядной камеры. Ранее в работе [8] было показано, что в условиях плазмы с низкой степенью ионизации, характерной для экспериментов с комплексной плазмой, даже малая (сотые доли процента) примесь кислорода в инертном газе приводит к появлению достаточного количества отрицательных ионов, чтобы оказать существенное влияние на заряды пылевых частиц и длину экранирования. К сожалению, модель плазмы, использованная в [8], предполагала подобие пространственных профилей как положительных, так и отрицательных ионов, поэтому в ней не был описан эффект пространственного перераспределения отрицательных ионов вследствие дрейфа в поле амбиполярной диффузии. Кроме того, расчет зарядов микрочастиц проводился в бесстолкновительном приближении, которое нарушается уже при сравнительно небольших давлениях.

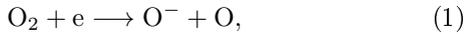
В данной работе представлена модель продольно-однородного положительного столба разряда постоянного тока в неоне с примесью кислорода и с облаком микрочастиц. Приводится анализ влияния отрицательных ионов на заряды микрочастиц и условия равновесия микрочастиц в самосогласованном радиальном поле. Модель адаптирована к условиям экспериментов на установке “Плазменный кристалл-4” в условиях микрогравитации.

2. МОДЕЛЬ РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ И ПЫЛЕВОЙ КОМПОНЕНТОЙ

Применим полуфеноменологический подход к описанию продольно-однородного положительного столба разряда постоянного тока в неоне с примесью кислорода и с облаком микрочастиц. Эффективная температура электронов, определяющая отношение коэффициента диффузии электронов к их подвижности, а также

поток электронов на заряженную микрочастицу задается как внешний параметр. Продольное поле разряда постоянного тока тоже считается заданным. Используется диффузионно-дрейфовое приближение для описания динамики ионов. Положение пылевых частиц определяется балансом электрической силы и термофоретической силы, силами ионного увлечения в данной модели пренебрегаем.

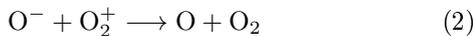
Для количественных оценок концентрации и пространственного распределения отрицательных ионов и их влияния на радиальный профиль концентрации пылевых частиц примем следующие параметры разряда. Плазмообразующим газом является неон, содержащий 0.1% кислорода при давлении 100 Па и температуре 300 К. Разряд горит в стеклянной трубке внутренним диаметром 30 мм. Частицы, инжестрированные в плазму, имеют диаметр $2r_d = 3.38$ мкм. Концентрация электронов на оси разряда $n_0 = 5 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-3}$, продольное поле $E_z = 300 \text{ В/м}$, эффективная температура электронов $T_e = 5 \text{ эВ}$ (для удобства будем везде в формулах считать температуру электронов выраженной в электрон-вольтах), что соответствует результатам зондовых измерений на наземном аналоге установки при токе разряда 1 мА. Предполагается, что все ионы, присутствующие в плазме, являются ионами кислорода O_2^+ , или O^+ . Это предположение основывается на относительно малой энергии ионизации молекулы кислорода и на том, что при невысоких давлениях основной механизм образования отрицательных ионов — это диссоциативное прилипание электрона. Основным процессом образования отрицательных ионов является реакция



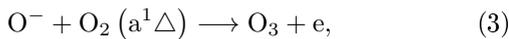
скорость которой $k_a = 8.8 \cdot 10^{-17} \exp(-4.4/T_e) \approx 3.7 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$ [9].

Основным положительным ионом является положительный ион молекулярного кислорода, поскольку молекула кислорода обладает наименьшей энергией ионизации.

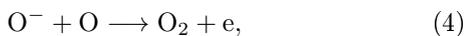
Гибель отрицательных ионов происходит в реакции рекомбинации



со скоростью $K_r = 1.5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$ [9], в реакции с синглетным кислородом



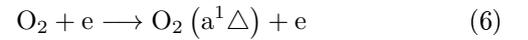
имеющей скорость $k_{d1} = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$ [10], и в реакции с атомарным кислородом



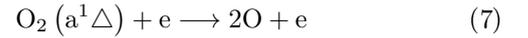
имеющей скорость $k_{d2} = 2 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$ [10]. Синглетный и атомарный кислород могут накапливаться в разряде в заметных концентрациях, так как вероятность гибели на стеклянной стенке для синглетного кислорода составляет $\gamma_1 = 3 \cdot 10^{-5}$ [11], а для рекомбинации атомарного кислорода $\gamma_2 = 2 \cdot 10^{-4}$ [12]. Скорость гибели на стенке

$$v_{\text{loss}} = \frac{2\gamma v_t}{R}, \quad (5)$$

где v_t — тепловая скорость молекулы или атома, а R — радиус разрядной трубки. Для этих компонент v_{loss} много меньше скорости диффузии D/R^2 , где D — коэффициент диффузии, вследствие чего их концентрация не зависит от радиуса. Для других возбужденных состояний кислорода эффективность гибели на стенках на порядки выше, так что их концентрация при принятых параметрах разряда пренебрежимо мала, так же как и концентрация метастабильных атомов неона, которые эффективно тушатся даже малой примесью кислорода в реакции Пеннинга. Для определения концентрации синглетного кислорода нужно поделить скорость возбуждения



с константой скорости $k_6 = 1.7 \cdot 10^{-15} \exp(-3.1/T_e) \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$ [9] на суммарную скорость гибели. Наибольший вклад в тушение синглетного кислорода вносят реакции тушения электронами (обратная реакция (6)), реакция диссоциации электронным ударом



с константой скорости $k_7 = 4.2 \cdot 10^{-15} \exp(-4.6/T_e) \approx 1.67 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$ [9] и гибель на стенке трубки. Отношения концентраций синглетного кислорода к кислороду в основном состоянии

$$\frac{[\text{O}_2(a^1\Delta)]}{[\text{O}_2(X)]} = \left(\frac{g_X}{g_a} \exp\left(\frac{0.98}{T_e}\right) + \frac{k_7}{k_6} + \frac{2\gamma_1 v_t}{R\bar{n}_e k_6} \right)^{-1}, \quad (8)$$

где $[\text{O}_2(a^1\Delta)]$ — концентрация синглетного кислорода, $[\text{O}_2(X)]$ — концентрация кислорода в основном состоянии, g_X/g_a — отношение статсумм основного и возбужденного состояния, \bar{n}_e — средняя по сечению разряда концентрация электронов (определяется заданной на оси разряда концентрацией и радиальным профилем, найденным из самосогласованного расчета), $v_t = 445 \text{ м/с}$ — тепловая скорость молекул кислорода.

Аналогичным образом можно рассчитать концентрацию атомарного кислорода, исходя из баланса скорости диссоциации в реакциях (1), (7) и реакции



с участием кислорода в основном состоянии с константой скорости $k_9 = 1.51 \cdot 10^{-15} \exp(-4.15/T_e) \approx 6.6 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$ [9] и скорости гибели атомов на стенках разрядной трубки и поверхностях пылевых частиц. Для вероятности гибели атомарного кислорода на поверхности полимерной частицы примем оценку 0.1. Тогда

$$\frac{[\text{O}]}{[\text{O}_2]} = \frac{(k_a + k_9) \bar{n}_e R^2}{v_t (2\gamma_2 R + 0.4\bar{n}_d r_d^2)}, \quad (10)$$

где \bar{n}_d — линейная концентрация макрочастиц на единицу длины облака (в расчетах задавался радиус облака, а концентрация частиц и линейная концентрация определялась в ходе расчетов самосогласованным образом),

здесь $v_t = 630 \text{ м/с}$ — тепловая скорость атомов кислорода.

Расчеты концентраций заряженных частиц будем проводить в рамках продольно-однородной диффузионно-дрейфовой модели разряда с максвелловским распределением электронов по радиусу. Поле амбиполярной диффузии в предположении максвелловского распределения электронов определяется уравнением

$$E_r = -T_e \frac{\nabla n_e}{n_e}, \quad (11)$$

где E_r — радиальное поле, n_e — концентрация электронов. Тогда уравнения непрерывности потоков положительных и отрицательных ионов имеют вид

$$D_+ \nabla \left(\nabla n_{i+} + \frac{\tau n_{i+} \nabla n_e}{n_e} \right) = K_r n_{i+} n_{i-} + K_d n_d n_e - \nu_i n_e, \quad (12a)$$

$$D_- \nabla \left(\nabla n_{i-} - \frac{\tau n_{i-} \nabla n_e}{n_e} \right) = K_r n_{i+} n_{i-} + \nu_d n_{i-} - \nu_a n_e, \quad (12b)$$

где $D_+ = 0.021 \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ и $D_- = 0.019 \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ — коэффициенты диффузии положительных и отрицательных ионов, соответственно [13], n_{i+} и n_{i-} — концентрации положительных и отрицательных ионов, $\tau = 200$ — отношение температур электронов и ионов, ν_i — частота ионизации, K_d — коэффициент рекомбинации ионов и электронов на пылевых частицах, n_d — концентрация макрочастиц.

$$K_d = r_d^2 \left(\frac{8\pi e T_e}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \chi \exp\left(\frac{\varphi_s}{T_e}\right), \quad (13)$$

где φ_s — потенциал поверхности частицы, $\chi = 1 - R_e$, где R_e — коэффициент отражения электронов от поверхности частицы, $\nu_a = k_a [\text{O}_2] = 925 \text{ с}^{-1}$ — частота диссоциативного прилипания, $\nu_d = k_{d1} [\text{O}_2 (a^1\Delta)] + k_{d2} [\text{O}]$ — частота ионизации отрицательных ионов.

Потенциал поверхности пылевых частиц находится из условия баланса потоков электронов и положительных ионов (потоком отрицательных ионов можно пренебречь ввиду малой температуры газа и отрицательных ионов по сравнению с температурой электронов). Поток электронов на частицу дается выражением

$$J_e = n_e K_d (\varphi_s), \quad (14)$$

а поток ионов может быть представлен как сумма бесстолкновительного потока и потока, обусловленного столкновениями ионов с нейтральными атомами [14]

$$I_i = I_{\text{OML}} + I_{\text{col}} = \pi r_d^2 n_{i+} \left(\frac{8k_B T}{\pi m_{i+}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{e\varphi_s}{k_B T} \right) + \left(\frac{4\pi}{3} \right) R_c^3 n_{i+} \nu, \quad (15)$$

где m_{i+} — масса положительного иона (молекулы кислорода), $\nu = k_B T / (m_{i+} D_+)$ — частота столкновений ионов с нейтральными атомами,

$$R_c = \lambda_D \ln \left(1 - \frac{e\varphi_s r_d}{k_B T \lambda_D} \right) \quad (16)$$

радиус сбора ионов, где λ_D — радиус Дебая, определяющийся положительными ионами, отрицательными ионами и электронами, $T = 300 \text{ К}$ — температура га-

за. Поскольку радиус микрочастицы существенно меньше, чем радиус Дебая даже при наличии отрицательных ионов, то можно принять кулоновскую связь заряда микрочастицы и потенциала поверхности.

При практическом расчете потенциалов поверхности и зарядов микрочастиц в качестве концентрации положительных ионов использовалась сумма $n_e + n_{i-}$, то есть пренебрегалось объемным зарядом микрочастиц. Результаты расчетов, которые будут представлены далее, показывают, что в рассматриваемых условиях объемный заряд на микрочастицах действительно мал по сравнению с объемным зарядом электронов, а кроме того, в условиях, когда расстояние между частицами существенно превышает длину экранирования, поток ионов на частицу определяется не средней по объему концентрацией ионов, а концентрацией в “невозмущенной” плазме между пылевыми частицами, где как раз выполняется $n_{i+} \approx n_e + n_{i-}$. Таким образом, можно считать, что потенциал поверхности и заряд частицы является функцией от $\alpha = n_{i-}/n_e$ и концентрации электронов, которая в пределах пылевого облака практически постоянна. Эта зависимость зарядового числа частицы от параметра α рассчитывалась путем численного решения уравнения $J_e = J_i$ при концентрации электронов, соответствующей оси разрядной трубки, и аппроксимировалась аналитической функцией.

Для расчета радиального распределения пылевой компоненты воспользуемся условием баланса электрической силы, действующей на микрочастицу и термофоретической силы, обусловленной радиальным потоком тепла. Баланс сил можно записать в виде

$$\sigma W = -e T_e z_d \nabla n_e / n_e, \quad (17)$$

где z_d — зарядовое число микрочастицы, W — радиальный поток тепловой энергии,

$$\sigma = 1.337 \cdot r_d^2 (m_g / (k_B T))^{1/2} \quad (18)$$

коэффициент термофоретической силы [15], m_g — масса молекулы газа (в данном случае атома неона). Для частиц радиусом $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ в неоне при 300 К имеем $\sigma \approx 1.1 \cdot 10^{-14} \text{ м} \cdot \text{с}$. Поток тепла определяется уравнением сохранения энергии

$$\nabla W = \frac{e^2 E_z^2}{k_B T} \left(D_- n_{i-} + D_+ n_{i+} \right) + K_r n_{i+} n_{i-} e U_1 + K_d n_d n_e e U_2, \quad (19)$$

где $U_1 = 8.4 \text{ эВ}$ — энергия, выделяющаяся при рекомбинации отрицательного и положительного ионов кислорода; $U_2 = 12.6 \text{ эВ} + \varphi_s + T_e$ — энергия, выделяющаяся при рекомбинации положительных ионов и электронов на поверхности частицы.

На основе уравнений (11, 12, 17, 19) в цилиндрической геометрии и условия квазинейтральности $n_{i+} = n_e + n_{i-} + z_d n_d$ можно получить две системы уравнений, описывающих радиальные распределения параметров плазмы внутри пылевого облака и за его пределами:

$$\begin{aligned}\frac{\partial Y_0}{\partial r} &= \frac{Y_5 Y_0}{\tau r} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial r} &= \frac{Y_2 + Y_1 Y_5}{r} \\ \frac{\partial Y_2}{\partial r} &= r \left(-\tilde{\nu}_a Y_0 + \tilde{\nu}_d Y_1 + \tilde{\nu}_{r-} (Y_0 + Y_1 + Y_4) Y_1 \right) \\ \frac{\partial Y_3}{\partial r} &= r \left((\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_i) Y_0 + (\tilde{\nu}_{r+} - \tilde{\nu}_{r-}) (Y_0 + Y_1 + Y_4) Y_1 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\tilde{\nu}_{rd}}{z_d} Y_4 Y_0 - \tilde{\nu}_d Y_1 \right) \\ \frac{\partial Y_4}{\partial r} &= \frac{Y_3 - ((1/\tau + 1)Y_0 + 2Y_1 + Y_4)Y_5}{r} \\ \frac{\partial Y_5}{\partial r} &= r \frac{\tilde{\sigma}}{z_d} \left(-\tilde{E}^2 \frac{D_-}{D_+} Y_1 - (\tilde{E}^2 + \tilde{\nu}_r u_1 Y_1) (Y_0 + Y_1 + Y_4) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\tilde{\nu}_{rd}}{z_d} u_2 Y_0 Y_4 \right) - \frac{Y_5 z'_d}{z_d Y_0} \left(Y_2 + Y_1 Y_5 \left(1 - \frac{1}{\tau} \right) \right),\end{aligned}$$

где $Y_0 - Y_5$ – безразмерные переменные: $Y_0 = n_e/n_0$, $Y_1 = n_{i-}/n_0$,

$$Y_2 = \frac{r}{n_0} \frac{\partial n_{i-}}{\partial r} - \tau r \frac{n_{i-}}{n_e n_0} \frac{\partial n_e}{\partial r} -$$

переменная, пропорциональная радиальному потоку отрицательных ионов, умноженному на радиус, переменная

$$Y_3 = \left((1 + \tau) \frac{n_e}{n_0} + 2\tau \frac{n_{i-}}{n_0} + \tau \frac{z_d n_d}{n_0} \right) \frac{r}{n_e} \frac{\partial n_e}{\partial r} + \frac{r}{n_0} \frac{\partial (z_d n_d)}{\partial r}$$

пропорциональна разности потоков положительных и отрицательных ионов, также умноженных на радиус, $Y_4 = z_d n_d/n_0$ и $Y_5 = (\tau r/n_e)(\partial n_e/\partial r)$. Коэффициенты $\tilde{\nu}_a = \nu_a/D_-$, $\tilde{\nu}_d = \nu_d/D_-$, $\tilde{\nu}_{r+} = K_r n_0/D_+$, $\tilde{\nu}_i = \nu_i/D_+$, $\tilde{\nu}_{rd} = K_d n_0/(z_d D_+)$, $\tilde{\sigma} = \sigma D_+ n_0$, $\tilde{E} = eE_z/(k_B T)$, $u_1 = eU_1/(k_B T)$, $u_2 = eU_2/(k_B T)$. Зарядовое число микрочастиц z_d является функцией $\alpha = Y_1/Y_0$, а z'_d обозначает производную этой функции. Как функция, так и ее производная могут быть вычислены заранее. Приведенная выше система описывает процессы внутри облака. Вне облака нужно решать другую систему, получающуюся из первой путем замены Y_4 на 0, Y_5 на $Y_3/((1 + \tau)Y_0 + 2\tau Y_1)$ и отбрасыванием двух последних уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{\partial Y_0}{\partial r} &= \frac{Y_3}{r(1 + \tau + 2\tau Y_1/Y_0)} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial r} &= \left(Y_2 + \frac{\tau Y_1 Y_3}{(1 + \tau)Y_0 + 2\tau Y_1} \right) / r \\ \frac{\partial Y_2}{\partial r} &= r \left(-\tilde{\nu}_a Y_0 + \tilde{\nu}_d Y_1 + \tilde{\nu}_{r-} (Y_0 + Y_1) Y_1 \right) \\ \frac{\partial Y_3}{\partial r} &= r \left((\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_i) Y_0 + (\tilde{\nu}_{r+} - \tilde{\nu}_{r-}) (Y_0 + Y_1) Y_1 - \tilde{\nu}_d Y_1 \right),\end{aligned}$$

Краевыми условиями для обеих систем уравнений являются нулевые значения потоков Y_2 , Y_3 , радиального поля Y_5 и единичное значение нормированной концентрации электронов Y_0 на оси разряда, нулевое значение концентрации микрочастиц (и Y_4) на краю облака, непре-

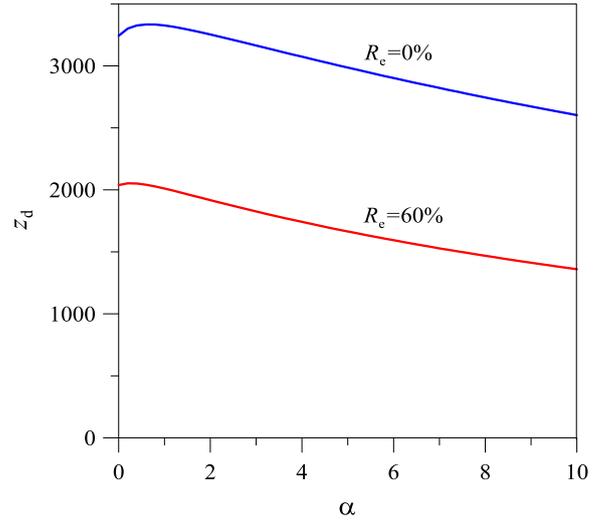


Рисунок 1. Зависимости зарядового числа микрочастиц от отношения концентрации отрицательных ионов к концентрации электронов для полного поглощения электронов частицами (синяя линия) и для случая 60% отражения электронов (красная линия).

рывность потоков ионов и концентраций электронов, положительных и отрицательных ионов. Концентрация отрицательных ионов на оси разряда является подбираемым параметром, как и скорость ионизации. Кроме того, есть требования обращения в 0 на стенке разрядной трубки концентрации электронов и потока отрицательных ионов (отрицательные ионы не могут преодолеть потенциального барьера в пристеночном слое плазмы). Эти требования достигаются подбором скорости ионизации и концентрации отрицательных ионов на оси разряда методом последовательных итераций.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты были проведены в предположении, что радиус пылевого облака составляет 3.5 мм, а коэффициент отражения электронов от поверхности частиц принимался либо равным 0, либо 60%. Также были проведены расчеты для разряда без отрицательных ионов путем задания нулевого значения скорости реакции (1) и для разряда с отрицательными ионами без микрочастиц.

Зависимости зарядового числа микрочастиц от степени электроотрицательности плазмы для двух вариантов коэффициента отражения электронов представлены на рисунке 1. Эти зависимости аппроксимировались выражениями вида

$$z_d = \frac{z_0}{1 + a\alpha + b\alpha^2}.$$

Для случая полного поглощения электронов $z_0 = 3430$, $a = 0.0305$, $b = 0.00013$, а для случая 60% отражения электронов $z_0 = 2110$, $a = 0.0531$, $b = 0.00018$.

Немонотонный характер зависимости заряда от концентрации ионов при небольших α объясняется уменьшением потока ионов на частицу, обусловленного столкновениями, с уменьшением радиуса Дебая в выражении (15).

На рисунке 2(а) приведены рассчитанные профили концентраций электронов, отрицательных и положительных ионов, микрочастиц и радиальных электрических полей для случая нулевого отражения электронов от поверхности микрочастиц, на рисунке 2(б) — то же, но для коэффициента отражения 60% (оцененного ранее в работе [16]). Сплошными линиями показаны профили для разряда с облаком микрочастиц, штриховыми линиями — результаты расчетов для разряда без отрицательных ионов, штрих-пунктирными линиями показаны распределения отрицательных ионов, электронов и радиального поля для разряда без микрочастиц.

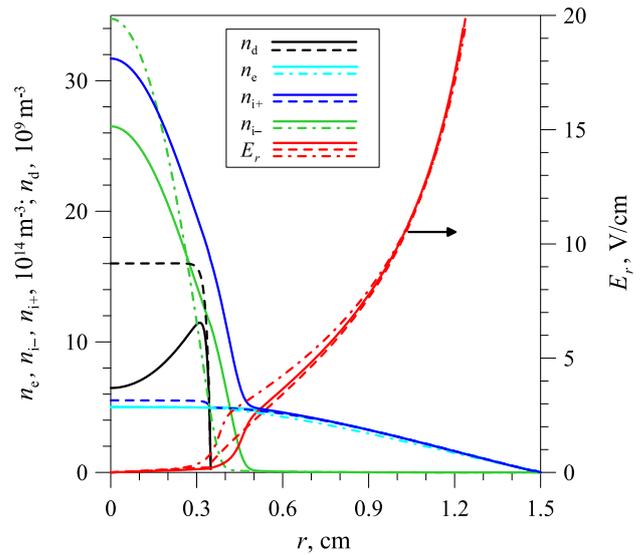
Профили концентраций микрочастиц демонстрируют влияние отрицательных ионов на профиль пылевого облака. Концентрация микрочастиц уменьшается и приобретает провал в районе оси разряда. С другой стороны, сравнение профилей концентраций отрицательных ионов в разряде без микрочастиц и разряде с облаком микрочастиц показывает, что и облако меняет радиальное распределение отрицательных ионов, уменьшая пиковую концентрацию и увеличивая ширину радиального профиля. Поэтому можно говорить о своеобразной конкуренции отрицательных ионов и отрицательно заряженных микрочастиц за место вблизи оси разряда.

В соответствии с результатами расчетов для разряда с облаком микрочастиц концентрация $O_2(a^1\Delta)$ составляла около 8% от общего содержания кислорода, а концентрация атомарного кислорода составляла 10% в случае отсутствия отражения электронов от поверхности микрочастиц и около 9% в случае 60% отражения. Таким образом концентрация каждого из этих компонент составляла $\sim 0.01\%$ от концентрации неона, что по крайней мере на порядок больше типичной концентрации метастабилей неона в плазме слабопоточного разряда [17]. Это оправдывает ограничение плазмохимических процессов реакциями (1–4), (6), (7), (9).

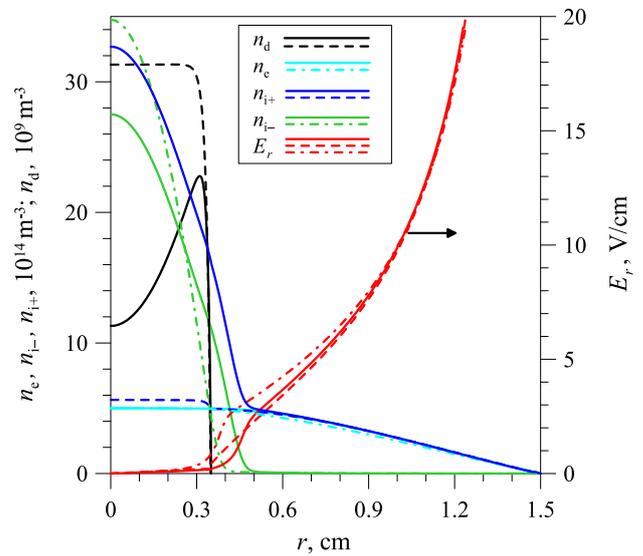
Согласно расчетам, заряды микрочастиц варьируются в облаке не сильно: от 2940 на оси до 3200 зарядов электронов на краю облака в случае полного поглощения электронов и от 1630 до 1880 в случае отражения 60% электронов от поверхности частицы. Отметим, что последние величины хорошо согласуются с экспериментальными измерениями зарядов [18].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Присутствие в газоразрядной плазме молекулярных примесей, способных образовывать отрицательные ионы, даже в количестве 0.1% может приводить к формированию достаточно плотного облака отрицательных ионов, собирающихся в центральной области разряда. Большому отношению концентрации отрицательных ионов к концентрации электронов способствует малая мощность разряда, соответствующая малой концентрации метастабильных молекул и химически-активных радикалов, что обеспечивает относительно большое время жизни отрицательных ионов. Наличие облака отрицательных ионов, которые, как и положительные ионы, дрейфуют в продольном поле разряда, оказывает существенное влияние на условия равновесия пылевых частиц вследствие влияния на самосогласованное радиальное поле, заряды частиц и тепловыделение в плазме. Это приводит к своеобразной конкуренции между отрицательными ионами и отрицательно заряженными микро-



(а)



(б)

Рисунок 2. Распределение концентраций микрочастиц n_d (черный цвет), электронов n_e (голубой цвет), положительных ионов O_2^+ n_{i+} (синий цвет), отрицательных ионов O^- n_{i-} (зеленый цвет) и радиальных компонент электрического поля E_r (красный цвет) для разряда с микрочастицами и отрицательными ионами (сплошные линии), разряда без отрицательных ионов (штриховые линии), разряда без микрочастиц (штрих-пунктирные линии) в предположении а) полного поглощения электронов поверхностями микрочастиц, б) 60% отражения электронов от поверхности микрочастиц.

рочастицами за место в центральной части разрядной камеры. Кроме того, наличие потока отрицательных ионов может оказывать влияние и на взаимодействие между микрочастицами. Поток отрицательных ионов, обтекая отрицательно заряженную частицу, оставляет за ней след с пониженным содержанием отрицательных ионов и нескомпенсированным положительным объемным зарядом. Причем этот след существует и в гидродинамическом режиме дрейфа ионов [19], когда фокуси-

ровка потока положительных ионов отсутствует. Наличие положительно заряженного следа за каждой частицей может способствовать выстраиванию микрочастиц в протяженные цепочки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание №075-01056-22-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pustynnik M Y *et al* 2016 *Rev. Sci. Instr.* **87** 093505
2. Trukhachev F, Boltnev R, Alekseevskaya A, Vasiliev M and Petrov O 2021 *Phys. Plasmas* **28** 093701
3. Pustynnik M Y *et al* 2020 *Phys. Rev. Research* **2** 033314
4. Usachev A D, Zobnin A V, Petrov O F, Fortov V E, Thoma M H, Pustynnik M Y, Fink M A and Morfill G E 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 035009
5. Zobnin A V *et al* 2016 *J. Phys.: Conf. Series* 012174
6. Naumkin V N *et al* 2021 *Phys. Plasmas* **28** 103704
7. Mitic S *et al* 2021 *Phys. Rev. E* **103** 063212
8. Клумов Б А, Ивлев А В и Морфилл Г 2003 *Письма в ЖЭТФ* **78** 747–752
9. Hsu C, Nierode M A, Coburn J W and Graves D B 2006 *J. Phys. D: Applied Physics* **39** 3272–3284
10. Богданов Е А, Колобов В И, Кудрявцев А А и Цендин Л Д 2002 *ЖТФ* **72** 13–20
11. Crannage R P, Dorko E A, Johnson D E and Whitefield P D 1993 *Chem. Phys.* **169** 267–273
12. Booth J P *et al* 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 055005
13. Бабичев А П, Бабушкина Н А, Братковский А М и др 1991 *Физические величины: справочник* (Москва: Энергоатомиздат)
14. Khrapak S A *et al* 2012 *EPL* **97** 35001
15. Talbot L, Cheng R, Schefer R and Willis D 1980 *J. Fluid Mech.* **101** 737–758
16. Zobnin A V, Usachev A D, Petrov O F, Fortov V E, Thoma M H and Fink M A 2018 *Phys. Plasmas* **25** 033702
17. Zobnin A V, Usachev A D, Petrov O F and Fortov V E 2014 *Phys. Plasmas* **21** 113503
18. Antonova T, Khrapak S A, Pustynnik M Y, Rubin-Zuzic M, Thomas H M, Lipaev A M, Usachev A D, Molotkov V I and Thoma M H 2019 *Phys. Plasmas* **26** 113703
19. Zobnin A V 2020 *J. Plasma Phys.* **86** 905860302

Первопринципное исследование упругих свойств кристаллического циркония

М. А. Парамонов^{1,2} и Д. В. Минаков¹

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: mikhail-paramon@mail.ru

Статья поступила в редакцию 1 декабря 2022 г.

Аннотация. В настоящей работе изучаются упругие свойства кристаллического циркония в широком диапазоне давлений с использованием подхода, основанного на первопринципном методе теории функционала электронной плотности. Рассчитаны кривая холодного сжатия и упругие модули гексагональных фаз кристаллического циркония методом деформации-напряжения. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. <https://doi.org/10.33849/2022105>

1. ВВЕДЕНИЕ

Цирконий — уникальный переходный металл. Он широко используется в химической, а также ядерной промышленности благодаря малому сечению поглощения тепловых нейтронов, высокой температуре плавления и исключительной коррозионной стойкости. Цирконий содержится в более чем 30 известных минералах, а его химические соединения, такие как оксиды и фосфаты, часто используются в огнеупорных материалах из-за их устойчивости к тепловому удару и чрезвычайно низкой теплопроводности. Сплавы на основе циркония имеют тенденцию к разупорядочению. Было продемонстрировано, что такие сплавы обладают исключительной стеклообразующей способностью и в настоящее время являются основными видами объемных металлических стекол с уникальными термомеханическими свойствами [1]. Изучение основных термодинамических свойств циркония, таких как уравнение состояния (УРС), а также его структурно-фазовых превращений, очень важно для лучшего понимания его кристаллических, химических и физических свойств и развития возможностей его теоретического описания и моделирования [2].

Кристаллический цирконий имеет довольно сложную фазовую диаграмму и претерпевает ряд структурных переходов как при изменении давления, так и температуры. При нормальных условиях Zr представляет собой гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру (α -фаза). При температурах выше 1136 K происходит структурный переход в объемноцентрированную кубическую (ОЦК) структуру (β -фазу) [3]. При комнатной температуре ГПУ-структура преобразуется под давлением в другую гексагональную (не плотноупакованную) структуру с пространственной группой $R\bar{6}/mmm$ (ω -фаза) [4], а затем в ОЦК-фазу.

Исследование упругих свойств твердых тел, включая цирконий, чрезвычайно важно, поскольку они связаны с различными фундаментальными свойствами, такими как фононные спектры, межатомное взаимодействие и уравнение состояния. Существует также термодинамическая связь упругих свойств с тепловым расширением, температурой плавления, удельной теплотой, температурой Дебая и параметром Грюнайсена. Упругие модули дают ценную информацию о характеристиках

связи между атомными плоскостями, анизотропных свойствах кристалла и структурной стабильности [5].

Цирконий исследовался при статическом давлении П. Бриджменом, который сообщил об аномалии сопротивления, указывающей на фазовый переход при 5.9 ГПа [6]. Позже Джеймисон провел измерения дифракции рентгеновских лучей, которые выявили ω -структуру для фазы высокого давления [7]. Недавно Сия и др. [8] обнаружили переход от ω -Zr к ОЦК-структуре при $P = 32$ ГПа. Позже было обнаружено, что граница ω -ОЦК фазы вблизи комнатной температуры подчиняется соотношению $dP/dT < 0$. Обобщение опытных фактов и расчетных данных позволило восстановить вид фазовой диаграммы циркония в кристаллическом состоянии до давлений в несколько ГПа и температур вплоть до плавления [9]. Стоит отметить, что точные границы кристаллических фаз циркония все еще являются предметом дискуссий, даже несмотря на ряд исследований в рамках теории электронной структуры. Дело в том, что разница энергий между ГПУ и ω -структурой чрезвычайно мала, а потому даже небольшая погрешность при расчете энергии имеет большое влияние на итоговую расчетную фазовую диаграмму.

2. МЕТОД И ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В данной работе свойства кристаллического циркония изучались в широком диапазоне давлений с использованием подхода, основанного на первопринципном методе теории функционала электронной плотности (МФП).

В данной работе для расчетов МФП использовался программный пакет VASP [11, 12], реализующий МФП с использованием псевдопотенциального приближения. В реализации метода функционала плотности использовалось обобщенно-градиентное приближение (GGA) с поправками в форме PBE [13, 14], наиболее часто используемое в расчетах конденсированных сред в последнее время. Для ускорения расчета рассматривалось 12 валентных электронов для Zr, остальные электроны включались в неизменный замороженный кор. Осцилляции волновых функций валентных электронов внутри радиуса кора сглаживались для уменьшения числа плоских волн, необходимых для их

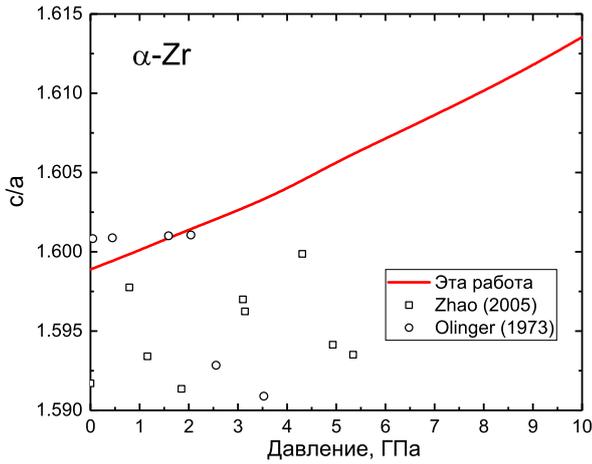


Рисунок 1. Зависимость от давления параметра c/a для ГПУ решетки α -Zr. Красная кривая — результат для кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов; значки — экспериментальные данные [1, 10] для 298 К.

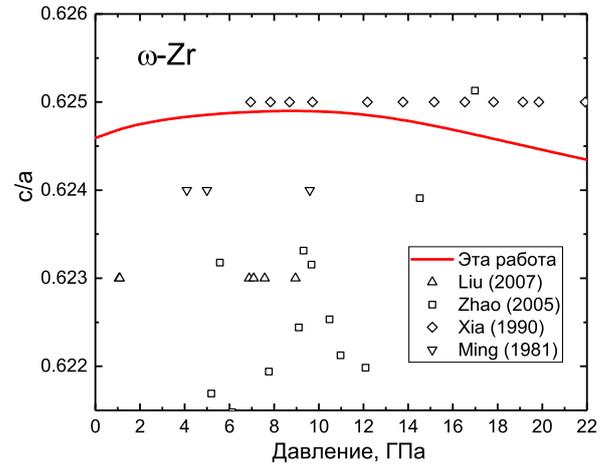


Рисунок 2. Зависимость от давления параметра c/a для гексагональной решетки ω -Zr. Красная кривая — результат для кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов; значки — экспериментальные данные [1, 8, 21, 22] для 298 К.

описания, что обеспечивалось использованием потенциала PAW [15, 16]. Радиус кора используемого псевдопотенциала $R_{core} = 1.32 \text{ \AA}$.

Как известно, выбор обменно-корреляционного функционала (ОКФ) влияет на описание равновесной плотности при нормальных условиях. При выборе ОКФ мы руководствовались тем фактом, что при $T = 0$ и $P = 0$ приближение GGA-PBE дает плотность $\rho_{T=0}^{PBE} = 6.47 \text{ г/см}^3$, в то время как справочное значение для нормальной плотности циркония $\rho_0^{exp} = 6.506 \text{ г/см}^3$ [17]. Для сравнения другие варианты ОКФ, как например, AM05 [18] и приближение локальной плотности LDA-SA [19] предсказывают плотности $\rho_{T=0}^{AM} = 6.716 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{T=0}^{CA} = 6.9 \text{ г/см}^3$ соответственно.

Расчет упругих модулей был выполнен с помощью метода деформации–напряжения (Strain-Stress Method), в котором упругие постоянные определяются как первые производные напряжений по тензору деформаций [20]. Тензор упругих постоянных определяется путем выполнения шести конечных деформаций отрелаксированной кристаллической решетки и получения упругих постоянных из соотношения $\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j$, где индексы i и j определяют направления деформации, а именно: $1 = xx$, $2 = yy$, $3 = zz$ для сжатия и $4 = yz$, $5 = zx$, $6 = xy$ для сдвига.

Амплитуда деформаций задается в расчете, а полученные результаты требуют проверки на сходимость относительно величины смещения. По результатам тестовых расчетов величина смещения была выбрана 0.015 \AA . Сходимость результатов по другим параметрам расчета также тщательно проверялась. В этой связи следует отметить, что расчет упругих модулей требует высокой точности расчетов и, например, очень чувствителен к параметрам интегрирования по зоне Бриллюэна. Для выполнения расчетов упругих модулей потребовалось использовать сетку \mathbf{k} -точек не менее $25 \times 25 \times 25$, энергия обрезания плоских волн E_{cut} была подобрана равной 600 эВ .

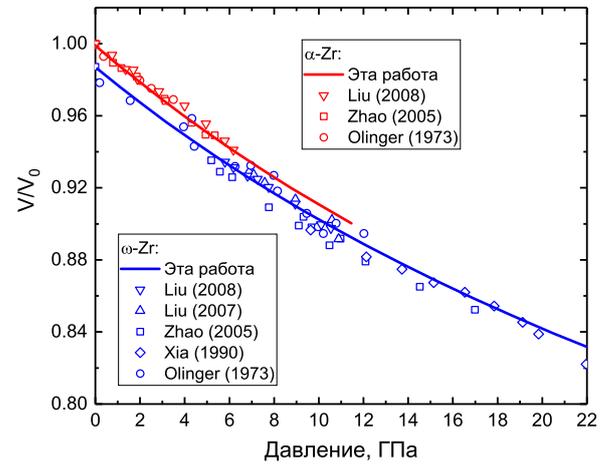


Рисунок 3. Кривые холодного сжатия из первопринципных расчетов для α - и ω -фаз Zr, а также экспериментальные измерения степени сжатия от давления при $T = 298 \text{ К}$. Кривые — результаты наших расчетов, значки — экспериментальные данные [1, 8, 10, 21, 23]; красным цветом обозначены данные для α -Zr, синим — для ω -Zr.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Непосредственно до расчетов упругих модулей выполнялась релаксация исследуемой элементарной ячейки заданного объема. В ходе данных расчетов были получены зависимости отношения параметров решетки c/a для гексагональных решеток α и ω -фаз циркония от давления. На рисунках 1 и 2 приведены соответствующие зависимости. Наши расчеты предсказывают рост параметра c/a с увеличением давления для α -Zr, и немонотонное поведение этого параметра для решетки ω -Zr. Как видно из рисунков, из экспериментов не удается однозначно определить поведение отношения c/a , так как характерные изменения находятся в пределах погрешности измерений. Результаты наших расчетов хорошо согласуются с результатами измерений [1, 8, 10, 21, 22] в пределах экспериментальной погрешности, которая по

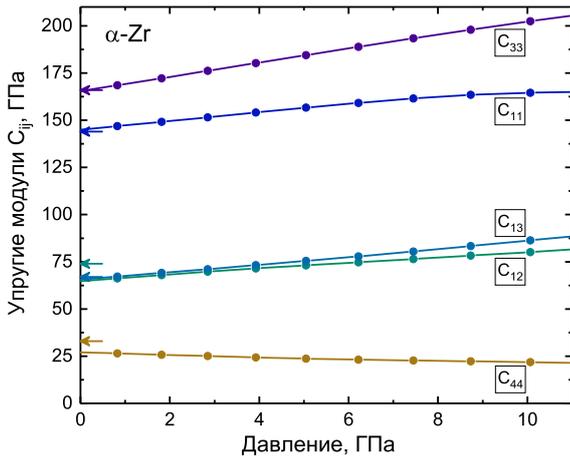


Рисунок 4. Зависимость упругих модулей от давления для ГПУ решетки α -Zr вдоль кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов. Стрелками показаны экспериментальные данные при атмосферном давлении [24].

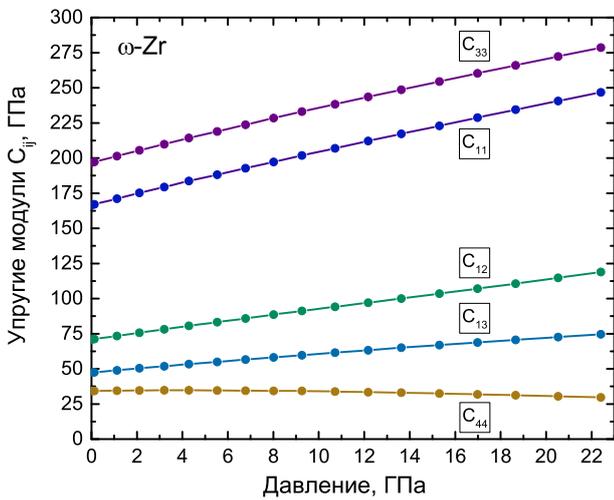


Рисунок 5. Зависимость упругих модулей от давления для гексагональной решетки ω -Zr вдоль кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов.

заявлениям авторов составляет около 0.5%. Также следует отметить, что экспериментальные измерения проводились при комнатной температуре, в то время как расчет был выполнен для $T = 0$. Это замечание может объяснить тот факт, что большинство экспериментальных точек расположены ниже расчетных кривых.

На рисунке 3 представлены кривые холодного сжатия α - и ω -Zr из первопринципных расчетов для исследуемого в работе диапазона давлений, а также экспериментальные измерения степени сжатия от давления при $T = 298$ К [1, 8, 10, 21, 23]. Можно отметить хорошее согласие расчетных и экспериментальных зависимостей между собой.

Для гексагональной системы в силу симметрии кристалла пять упругих постоянных являются независимыми — C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} и C_{44} . Для остальных компонент верны следующие соотношения: $C_{22} = C_{11}$, $C_{23} = C_{13}$, $C_{55} = C_{44}$, $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$. На рисунке 4 представлены зависимости соответствующих упру-

Таблица 1. Зависимость упругих модулей от давления для ГПУ решетки α -Zr вдоль кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов, все величины указаны в ГПа.

P	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
0.00	144.92	64.72	65.58	165.44	27.08
0.83	146.86	66.25	67.19	168.55	26.51
1.82	149.17	67.99	69.11	172.25	25.79
2.85	151.57	69.75	71.11	176.15	25.05
3.92	154.09	71.49	73.21	180.24	24.34
5.05	156.66	73.14	75.45	184.44	23.67
6.22	159.16	74.79	77.85	188.87	23.13
7.45	161.55	76.45	80.47	193.42	22.70
8.73	163.42	78.26	83.34	197.97	22.32
10.06	164.52	80.17	86.37	202.48	21.85
11.45	165.24	82.28	89.46	206.93	21.21

Таблица 2. Зависимость упругих модулей от давления для решетки ω -Zr вдоль кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов, все величины указаны в ГПа.

P	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
0.00	166.54	70.86	47.41	196.75	34.36
0.13	167.06	71.15	47.59	197.28	34.38
1.12	171.12	73.44	48.99	201.41	34.53
2.11	175.19	75.72	50.39	205.54	34.67
3.20	179.44	78.18	51.87	209.90	34.73
4.29	183.70	80.64	53.35	214.25	34.78
5.53	188.23	83.28	54.95	218.97	34.65
6.77	192.76	85.92	56.55	223.69	34.51
8.02	197.29	88.56	58.16	228.41	34.38
9.26	201.82	91.19	59.76	233.13	34.25
10.72	206.96	94.13	61.51	238.31	33.84
12.17	212.10	97.06	63.26	243.49	33.43
13.63	217.24	99.99	65.02	248.67	33.03
15.31	222.99	103.54	66.90	254.46	32.43
16.98	228.74	107.08	68.78	260.26	31.83
18.65	234.49	110.63	70.66	266.06	31.23
20.53	240.64	114.75	72.60	272.37	30.47
22.41	246.79	118.87	74.55	278.68	29.70

гих модулей для α -Zr, а на рисунке 5 для ω -Zr от давления. Можно заметить, что величины всех упругих модулей, за исключением сдвигового модуля C_{44} , растут с увеличением давления для обеих структур. Следует отметить, что $C_{33} > C_{11}$ как для α -Zr, так и для ω -Zr, что свидетельствует о том, что межатомные связи между ближайшими соседями вдоль плоскостей $\{001\}$ сильнее, чем связи вдоль плоскостей $\{100\}$ во всем рассматриваемом диапазоне давлений. Полученные в результате первопринципных расчетов значения упругих констант хорошо согласуются с экспериментальными данными для α -Zr: $C_{11} = 144$, $C_{12} = 74$, $C_{13} = 67$, $C_{33} = 166$, $C_{44} = 33$ ГПа [24], и другими первопринципными расчетами для ω -Zr [25]. Величины упругих модулей для α -Zr и ω -Zr приведены в таблицах 1 и 2. Как известно, необходимые и достаточные условия упругой устойчивости гексагональных кристаллов имеют вид [26]:

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad C_{44} > 0, \quad (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2. \quad (1)$$

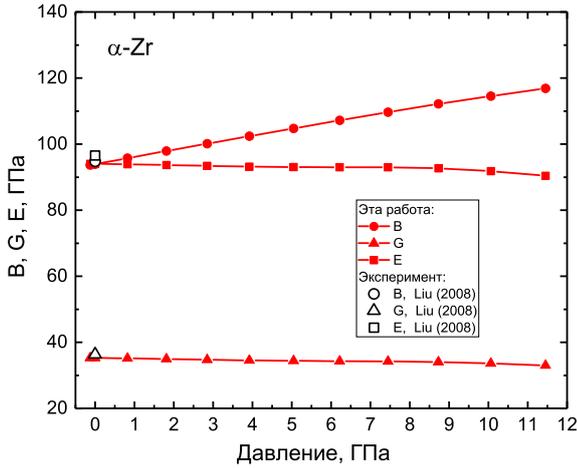


Рисунок 6. Зависимость модулей всестороннего сжатия B , сдвига G и Юнга E от давления для α -Zr. Красные значки — результаты первопринципных расчетов; черные значки — экспериментальные данные [23].

Легко проверить, что данные соотношения механической стабильности выполняются во всем диапазоне представленных давлений для обеих рассматриваемых кристаллических решеток Zr.

Используя полученные упругие модули, можно рассчитать модуль всестороннего сжатия B и модуль сдвига G с помощью приближения Фойгта–Ройса. Выражения Фойгта для модулей сжатия B_V и сдвига G_V определяют верхнюю границу описываемых величин и имеют следующий вид в случае гексагональной структуры:

$$B_V = [2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}]/9, \quad (2a)$$

$$G_V = [7C_{11} - 5C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33} + 12C_{44}]/30. \quad (2b)$$

Определение Ройса дает нижнюю границу модулей сжатия B_R и сдвига G_R и для гексагональной структуры имеет вид:

$$B_R = \frac{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}{2C_{33} - 4C_{13} - C_{11} + C_{12}}, \quad (3a)$$

$$G_R = \left[\frac{2}{5} \left(\frac{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}}{3(C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2)} + \frac{1}{C_{44}} + \frac{2}{C_{11} - C_{12}} \right) \right]^{-1}. \quad (3b)$$

Результирующие значения модуля всестороннего сжатия B и модуля сдвига G находятся как среднее арифметическое [27]:

$$B = (B_V + B_R)/2, \quad (4a)$$

$$G = (G_V + G_R)/2. \quad (4b)$$

Модуль Юнга E в свою очередь можно рассчитать из соотношения:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}. \quad (5)$$

Полученные с использованием формул (2)–(5) зависимости модуля всестороннего сжатия B , модуля сдвига G и модуля Юнга E от давления для α - и ω -Zr изобра-

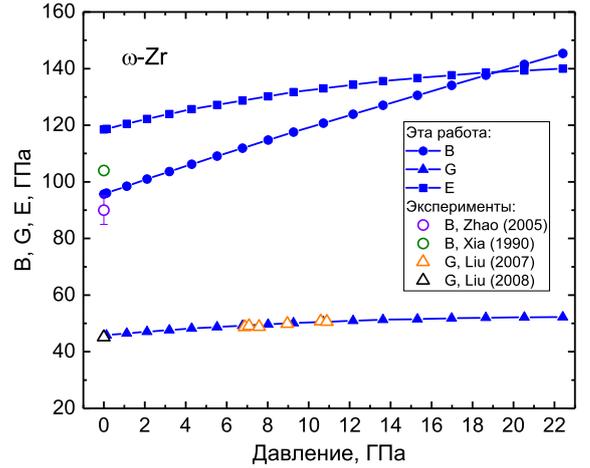


Рисунок 7. Зависимость модулей всестороннего сжатия B , сдвига G и Юнга E от давления для ω -Zr. Синие значки — результаты первопринципных расчетов; экспериментальные данные: фиолетовые значки — [1], зеленые — [8], оранжевые — [21], черные — [23].

жены на рисунках 6 и 7. Рассчитанное значение модуля $B_0 = 94$ ГПа в окрестности нулевого давления для α -Zr хорошо согласуется с экспериментальными оценками изотермического модуля объемного сжатия 94.8 [23], 94.84 [28], 94 ГПа [1]. В свою очередь, полученная величина модуля сдвига $G_0 = 35.3$ ГПа для α -фазы также отлично описывает экспериментальные данные 36.3 [23] и 36.13 ГПа [28]. Для ω -фазы Zr имеются данные измерения модуля сдвига G при давлениях от 7 до 11 ГПа [21], которые отлично согласуются с нашей расчетной кривой (смотри рисунок 7). Экспериментальные оценки изотермического модуля всестороннего сжатия ω -Zr при нормальных условиях сильно разнятся, но, в целом, согласуются с нашим расчетом в пределах погрешности измерений.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первопринципный метод функционала плотности был использован для восстановления изотермы холодного сжатия циркония до 22 ГПа и получения зависимости отношения параметров гексагональной решетки c/a от давления для α - и ω -Zr. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными измерениями [1, 8, 10, 21, 22]. Упругие модули были рассчитаны методом деформации–напряжения, и было установлено, что межатомные связи между ближайшими соседями вдоль плоскостей $\{001\}$ сильнее, чем связи вдоль плоскостей $\{100\}$ во всем рассматриваемом диапазоне давлений. Представлено сравнение с экспериментальными данными при атмосферном давлении [24], а также проверено выполнение условий механической стабильности для обеих гексагональных фаз циркония. Используя полученные упругие модули, были рассчитаны зависимости объемного модуля сжатия, модуля сдвига и модуля Юнга от давления. Продемонстрировано отличное согласие с экспериментальными измерениями, в том числе для модуля сдвига ω -Zr при высоких давлениях из работы [21].

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты, представленные в данной работе, были получены с использованием оборудования ЦКП “Суперкомпьютерный Центр ОИВТ РАН”, ЦКП “Дальневосточный вычислительный ресурс” ИАПУ ДВО РАН и ЦКП МСЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhao Y, Zhang J, Pantea C, Qian J, Daemen L L, Rigg P A, Hixson R S, Gray III G T, Yang Y, Wang L *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **71** 184119
- Paramonov M A, Minakov D V, Fokin V B, Knyazev D V, Демьянов G S and Levashov P R 2022 *J. Appl. Phys.* **132** 065102
- Young D A 1991 *Phase Diagrams of the Elements* (University of California Press, Berkeley, CA)
- Sikka S K, Vohra Y K and Chidambaram R 1982 *Prog. Mater. Sci.* **27** 245–310
- Ravindran P, Fast L, Korzhavyi P A, Johansson B, Wills J and Eriksson O 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4891–4904
- Bridgman P W 1952 *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **81** 165–251
- Jamieson J C 1963 *Science* **140** 72–73
- Xia H, Duclos S J, Ruoff A L and Vohra Y K 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 204–207
- Greeff C W 2005 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **13** 1015
- Olinger B and Jamieson J C 1973 *High Temp. – High Pressures* **5** 123–131
- Kresse G and Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15–50
- Hafner J 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 2044–2078
- Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
- Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953–17979
- Kresse G and Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- Lide D R (ed) 2005 *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005* (CRC Press, Boca Raton, FL)
- Armiento R and Mattsson A E 2005 *Phys. Rev. B* **72** 085108
- Ceperley D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566–569
- Le Page Y and Saxe P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 104104
- Liu W, Li B, Wang L, Zhang J and Zhao Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 144107
- Ming L, Manghnani M H and Katahara K W 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 1332–1335
- Liu W, Li B, Wang L, Zhang J and Zhao Y 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 076102
- Brandes E A and Brook G 1992 *Smithells Metals Reference Book* 7th ed (Butterworth-Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford)
- Hao Y J, Zhang L, Chen X R, Li Y H and He H L 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 235230
- Mouhat F and Coudert F m c X 2014 *Phys. Rev. B* **90** 224104
- Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A* **65** 349
- Fisher E S, Manghnani M H and Sokolowski T J 1970 *J. Appl. Phys.* **41** 2991–2998

Систематический вывод функционала и псевдопотенциала Кельбга

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: demyanov.gs@phystech.edu

Статья поступила в редакцию 2 декабря 2022 г.

Аннотация. В данной методической работе в высокотемпературном пределе систематически выведено выражение для матрицы плотности для системы частиц, взаимодействующих посредством кулоновского потенциала. Выкладки соответствуют оригинальной работе Кельбга [1], в которой решается уравнение Блоха в первом порядке теории возмущений. Особое внимание было уделено объяснению всех преобразований при выводе, чтобы упростить понимание этой нетривиальной теории. Решение Кельбга широко используется в моделировании методом Монте-Карло с интегралами по траекториям. <https://doi.org/10.33849/2022106>

1. ВВЕДЕНИЕ

В 1963 году [1] Кельбг вычислил матрицу плотности для кулоновской системы в первом порядке теории возмущений. Решение Кельбга является функцией, которая напоминает некоторый потенциал и является конечной на малых расстояниях. Эту функцию часто называют “потенциалом Кельбга” или “псевдопотенциалом Кельбга”; последний термин более адекватен, поскольку функция зависит и от расстояния, и от температуры. Тем не менее, решение Кельбга следует интерпретировать как некоторое выражение для двухчастичной матрицы плотности кулоновской системы при высоких температурах. В случае произвольного межчастичного потенциала разумно называть решение Кельбга функционалом Кельбга.

Псевдопотенциал Кельбга часто используется в расчетах методом Монте-Карло с интегралами по траекториям (МКИТ) [2–5]. Однако оригинальная статья Кельбга [1] содержит лишь очень краткий вывод. Таким образом, преобразования Кельбга довольно сложны для понимания. В этой работе приводится подробный систематический вывод псевдопотенциала Кельбга в диагональном и недиагональном случаях. Для проверки всех вычислений используется программа Mathematica [6].

2. ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Рассмотрим N частиц, взаимодействующих посредством парного потенциала $u_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, для которого существует преобразование Фурье. Гамильтониан системы \hat{H} имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V}, \quad \hat{K} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m}, \quad \hat{\mathbf{p}}_i = -i\hbar\nabla_i, \quad (1)$$

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N u_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (2)$$

где $\hat{\mathbf{p}}_i$ — оператор импульса i -ой частицы, m — масса частиц, \mathbf{r}_i — координата i -ой частицы. Введем также переменную для набора всех координат:

$$(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \equiv \mathbf{R}. \quad (3)$$

Стационарное уравнение Шрёдингера порождает собственную функцию $\Psi_\nu(\mathbf{R})$ с соответствующим значением энергии E_ν :

$$\hat{H}\Psi_\nu(\mathbf{R}) = E_\nu\Psi_\nu(\mathbf{R}), \quad (4)$$

$$\Psi_\nu(\mathbf{R}) \equiv \Psi_\nu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \langle \mathbf{R} | \Psi_\nu \rangle. \quad (5)$$

Здесь ν нумерует N -частичные состояния системы. Предполагается, что собственные функции $\Psi_\nu(\mathbf{R})$ ортонормальны и образуют полную систему.

Соединим систему с термостатом температуры T . Определим матрицу плотности или оператор плотности следующим образом:

$$\hat{\rho}(\beta) = \exp(-\beta\hat{H}) = \exp(-\beta\hat{K} - \beta\hat{V}), \quad (6)$$

где $\beta = 1/(k_B T)$ и k_B — постоянная Больцмана. Обратите внимание, что мы используем ненормированную матрицу плотности. Таким образом, статистическая сумма $Q(\beta)$ имеет вид:

$$Q(\beta) = \text{Sp}\hat{\rho}(\beta). \quad (7)$$

В координатном представлении матрица плотности $\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta)$ имеет вид:

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \langle \mathbf{R} | \hat{\rho}(\beta) | \mathbf{R}' \rangle = \sum_{\nu} e^{-\beta E_\nu} \Psi_\nu^*(\mathbf{R}) \Psi_\nu(\mathbf{R}'). \quad (8)$$

Здесь \mathbf{R}' обозначает набор штрихованных координат $\mathbf{R}' = (\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N)$ и $\Psi_\nu^*(\mathbf{R})$ является комплексным сопряжением $\Psi_\nu(\mathbf{R})$. В уравнении (8) суммирование производится по всем состояниям без симметризации или антисимметризации. Уравнение (7) в координатном представлении приобретает следующий вид:

$$Q(\beta) = \int d\mathbf{R} \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \beta), \quad d\mathbf{R} \equiv d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (9)$$

Матрица плотности удовлетворяет уравнению Блоха (см. уравнение (2.53) в [7]):

$$\frac{d\hat{\rho}(\beta)}{d\beta} = -\hat{H}\hat{\rho}(\beta). \quad (10)$$

В дальнейших выводах мы часто будем использовать “соотношение полноты”:

$$\hat{1} = \int d\mathbf{R} |\mathbf{R}\rangle \langle \mathbf{R}|. \quad (11)$$

Две сопряженные переменные $\mathbf{G} \equiv (\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \dots, \mathbf{g}_N)$ и $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ удовлетворяют следующим тождествам:

$$\langle \mathbf{R} | \mathbf{G} \rangle \equiv \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \mathbf{g}_1, \dots, \mathbf{g}_N \rangle = \frac{e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{R} \cdot \mathbf{G}}}{(2\pi\hbar)^{3N/2}}, \quad (12)$$

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{G} \equiv \mathbf{r}_1 \mathbf{g}_1 + \mathbf{r}_2 \mathbf{g}_2 + \dots + \mathbf{r}_N \mathbf{g}_N. \quad (13)$$

Далее будет использоваться вспомогательная координатная переменная $\mathbf{Q} = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$, где \mathbf{q}_i — координата i -ой частицы.

Действие оператора импульса $\hat{\mathbf{p}}_i$ на $|\mathbf{G}\rangle$ определяет переменную импульса \mathbf{g}_i :

$$\hat{\mathbf{p}}_i |\mathbf{G}\rangle = \mathbf{g}_i |\mathbf{G}\rangle. \quad (14)$$

Будет использовано и другое “соотношение полноты” для сопряженной (импульсной) переменной \mathbf{G} :

$$\hat{1} = \int \frac{d\mathbf{G}}{(2\pi\hbar)^{3N/2}} |\mathbf{G}\rangle \langle \mathbf{G}|. \quad (15)$$

3. ВЫВОД ФУНКЦИОНАЛА КЕЛЬБГА

Основная цель вывода — разделить кинетическую и потенциальную энергию в уравнении (6). Кельбг [1] вводит поправочную функцию (“Korrekturfunktion”), которая записывается в виде оператора $\hat{G}(\beta)$:

$$\exp(-\beta(\hat{K} + \hat{V})) = \exp(-\beta\hat{V}) \exp(-\beta\hat{K}) \hat{G}(\beta). \quad (16)$$

Соотношение Бейкера–Кэмбелла–Хаусдорфа (БКХ) дает точную формулу для $\hat{G}(\beta)$ (см. уравнение (2.9) дополнения 2А в [8]):

$$\hat{G}(\beta) = \exp\left(-\frac{1}{2}[\beta\hat{V}, \beta\hat{K}] + \frac{1}{12}([\beta\hat{V}, [\beta\hat{V}, \beta\hat{K}]] + [\beta\hat{K}, [\beta\hat{K}, \beta\hat{V}]] + \dots)\right), \quad (17)$$

где $[\hat{V}, \hat{K}]$ — коммутатор \hat{V} и \hat{K} . Цель работы Кельбга — получить выражение для $\hat{G}(\beta)$ в первом порядке $\beta\hat{V}$. Это нельзя сделать непосредственно из уравнения (17): вклады первого порядка входят не только в первое слагаемое (с коэффициентом 1/2), но и, например, во второе (с коэффициентом 1/12).

Поэтому поступим по-другому: продифференцируем уравнение (16) по β :

$$-(\hat{K} + \hat{V})e^{-\beta(\hat{K} + \hat{V})} = -\hat{V}e^{-\beta\hat{V}}e^{-\beta\hat{K}}\hat{G}(\beta) - e^{-\beta\hat{V}}\hat{K}e^{-\beta\hat{K}}\hat{G}(\beta) + e^{-\beta\hat{V}}e^{-\beta\hat{K}}\frac{d\hat{G}(\beta)}{d\beta}. \quad (18)$$

Затем перепишем левую часть уравнения (18), используя (16):

$$-(\hat{K} + \hat{V})e^{-\beta(\hat{K} + \hat{V})} = -(\hat{K} + \hat{V})\exp(-\beta\hat{V})\exp(-\beta\hat{K})\hat{G}(\beta) = -\hat{K}\exp(-\beta\hat{V})\exp(-\beta\hat{K})\hat{G}(\beta) - \hat{V}\exp(-\beta\hat{V})\exp(-\beta\hat{K})\hat{G}(\beta). \quad (19)$$

После подстановки уравнения (19) в уравнение (18) и приведения подобных слагаемых, получаем:

$$e^{-\beta\hat{V}}e^{-\beta\hat{K}}\frac{d\hat{G}(\beta)}{d\beta} = e^{-\beta\hat{V}}\hat{K}e^{-\beta\hat{K}}\hat{G}(\beta) - \hat{K}e^{-\beta\hat{V}}e^{-\beta\hat{K}}\hat{G}(\beta) = e^{-\beta\hat{V}}\left(\hat{K} - e^{\beta\hat{V}}\hat{K}e^{-\beta\hat{V}}\right)e^{-\beta\hat{K}}\hat{G}(\beta). \quad (20)$$

Умножая уравнение (20) слева на $e^{\beta\hat{K}}e^{\beta\hat{V}}$, получаем уравнение (11) в [1]:

$$\frac{d\hat{G}(\beta)}{d\beta} = e^{\beta\hat{K}}\left(\hat{K} - e^{\beta\hat{V}}\hat{K}e^{-\beta\hat{V}}\right)e^{-\beta\hat{K}}\hat{G}(\beta). \quad (21)$$

Далее используется разложение экспоненты в ряд Тейлора:

$$e^{\pm\beta\hat{V}} = \hat{1} \pm \beta\hat{V} + \frac{\beta^2}{2}\hat{V}^2 + \dots \quad (22)$$

Таким образом, второе слагаемое в скобках в уравнении (21) принимает вид:

$$e^{\beta\hat{V}}\hat{K}e^{-\beta\hat{V}} = \hat{K} + \beta[\hat{V}, \hat{K}] + \frac{\beta^2}{2}[\hat{V}, [\hat{V}, \hat{K}]] + \frac{\beta^3}{6}[\hat{V}, [\hat{V}, [\hat{V}, \hat{K}]]] + \dots \quad (23)$$

Кельбг утверждает, что “ряд обрывается на члене порядка β^2 из-за структуры оператора кинетической энергии”. Он не доказывает это утверждение. Тем не менее, оно верно, поскольку оператор кинетической энергии содержит только производные второго порядка; поэтому коммутатор $[\hat{V}, [\hat{V}, [\hat{V}, \hat{K}]]] = 0$ (см. доказательство в приложении А). Это приводит к обнулению членов высшего порядка по β .

Подставляя уравнение (23) в уравнение (21), получаем ряд с вложенными коммутаторами или уравнение (12) в [1]:

$$\frac{d\hat{G}(\beta)}{d\beta} = -e^{\beta\hat{K}}\left\{\beta[\hat{V}, \hat{K}] + \frac{\beta^2}{2}[\hat{V}, [\hat{V}, \hat{K}]]\right\}e^{-\beta\hat{K}}\hat{G}(\beta). \quad (24)$$

Уравнение (12) в [1] является *точным*. Член порядка β^2 в уравнении (24) в дальнейшем не используется. Используем далее следующее преобразование:

$$e^{\beta\hat{K}}[\hat{K}, \hat{V}]e^{-\beta\hat{K}} = \left(\hat{K}e^{\beta\hat{K}}\hat{V}e^{-\beta\hat{K}} - e^{\beta\hat{K}}\hat{V}\hat{K}e^{-\beta\hat{K}} \right) = \frac{d}{d\beta} \left(e^{\beta\hat{K}}\hat{V}e^{-\beta\hat{K}} \right), \quad (25)$$

чтобы переписать уравнение (24) в следующем виде (в первом порядке по \hat{V}):

$$\frac{d\hat{G}(\beta)}{d\beta} = -\beta e^{\beta\hat{K}}[\hat{V}, \hat{K}]e^{-\beta\hat{K}}\hat{G}(\beta) = \beta \frac{d}{d\beta} \left(e^{\beta\hat{K}}\hat{V}e^{-\beta\hat{K}} \right) \hat{G}(\beta). \quad (26)$$

Из определения (16):

$$\hat{G}(0) = \hat{1}. \quad (27)$$

Выполняя формальное интегрирование уравнения (26) по β , получаем уравнение (13) в [1]:

$$\begin{aligned} \hat{G}(\beta) = \hat{1} + \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} \left(e^{\beta_1\hat{K}}\hat{V}e^{-\beta_1\hat{K}} \right) \hat{G}(\beta) d\beta_1 = \hat{1} + \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} \left(e^{\beta_1\hat{K}}\hat{V}e^{-\beta_1\hat{K}} \right) \hat{1} d\beta_1 + \\ + \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} \left(e^{\beta_1\hat{K}}\hat{V}e^{-\beta_1\hat{K}} \right) \int_0^{\beta_1} \beta'_1 \frac{d}{d\beta'_1} \left(e^{\beta'_1\hat{K}}\hat{V}e^{-\beta'_1\hat{K}} \right) \hat{1} d\beta'_1 d\beta_1 + \dots \end{aligned} \quad (28)$$

В первом порядке теории возмущений в выражении для $\hat{G}(\beta)$ остаются первые два члена:

$$\hat{G}(\beta) = \hat{1} + \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} \left(e^{\beta_1\hat{K}}\hat{V}e^{-\beta_1\hat{K}} \right) d\beta_1. \quad (29)$$

Матрица плотности получается подстановкой уравнения (29) в (16):

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(\beta) = e^{-\beta\hat{V}}e^{-\beta\hat{K}} + \\ + e^{-\beta\hat{V}}e^{-\beta\hat{K}} \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} \left(e^{\beta_1\hat{K}}\hat{V}e^{-\beta_1\hat{K}} \right) d\beta_1. \end{aligned} \quad (30)$$

Это основное уравнение в [1]. В остальной части статьи оно будет преобразовано к различным формам.

3.1. Преобразование оператора плотности в уравнении (30)

Сначала мы преобразуем интегральный член в уравнении (30), дифференцируя его по β_1 и умножая интеграл на $e^{-\beta\hat{K}}$:

$$\begin{aligned} e^{-\beta\hat{V}}e^{-\beta\hat{K}} \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} \left(e^{\beta_1\hat{K}}\hat{V}e^{-\beta_1\hat{K}} \right) d\beta_1 = \\ = e^{-\beta\hat{V}}e^{-\beta\hat{K}} \int_0^\beta \beta_1 e^{\beta_1\hat{K}} \left(\hat{K}\hat{V} - \hat{V}\hat{K} \right) e^{-\beta_1\hat{K}} \hat{1} d\beta_1 = \\ = e^{-\beta\hat{V}} \int_0^\beta \beta_1 e^{(\beta_1-\beta)\hat{K}} \left(\hat{K}\hat{V} - \hat{V}\hat{K} \right) e^{-(\beta_1-\beta)\hat{K}} e^{-\beta\hat{K}} d\beta_1. \end{aligned} \quad (31)$$

Здесь также было использовано, что $\hat{1} = e^{\beta\hat{K}}e^{-\beta\hat{K}}$. Теперь это уравнение снова преобразуется в форму производной:

$$\begin{aligned} \int_0^\beta \beta_1 e^{(\beta_1-\beta)\hat{K}} \left(\hat{K}\hat{V} - \hat{V}\hat{K} \right) e^{-(\beta_1-\beta)\hat{K}} e^{-\beta\hat{K}} d\beta_1 = \\ = \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} \left(e^{(\beta_1-\beta)\hat{K}}\hat{V}e^{-(\beta_1-\beta)\hat{K}} \right) e^{-\beta\hat{K}} d\beta_1. \end{aligned} \quad (32)$$

Наконец, уравнение (30) преобразуется в уравнение (14) в [1]:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(\beta) = e^{-\beta\hat{V}}e^{-\beta\hat{K}} + \\ + e^{-\beta\hat{V}} \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} \left(e^{(\beta_1-\beta)\hat{K}}\hat{V}e^{-(\beta_1-\beta)\hat{K}} \right) e^{-\beta\hat{K}} d\beta_1. \end{aligned} \quad (33)$$

Заметим, что коэффициент $e^{\beta\hat{K}}$ можно ввести под производную, так как он не зависит от β_1 :

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\beta_1} \left(e^{(\beta_1-\beta)\hat{K}}\hat{V}e^{-(\beta_1-\beta)\hat{K}} \right) e^{-\beta\hat{K}} = \\ = \frac{d}{d\beta_1} \left(e^{(\beta_1-\beta)\hat{K}}\hat{V}e^{-(\beta_1-\beta)\hat{K}} e^{-\beta\hat{K}} \right). \end{aligned} \quad (34)$$

Следуя Кельбгу, перепишем межчастичный потенциал через параметры e_i и D :

$$u_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{e_i e_j}{D} u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j). \quad (35)$$

Предполагается, что e_i имеет размерность заряда, а D — длины. Разложим $u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ в интеграл Фурье:

$$u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int dt v(\mathbf{t}) e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \quad (36)$$

Здесь $v(\mathbf{t})$ является компонентой Фурье потенциала $u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$. Тогда полная потенциальная энергия имеет следующий вид:

$$\hat{V} = \frac{1}{16\pi^3 D} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N e_i e_j \int dt v(\mathbf{t}) e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \quad (37)$$

Таким образом, матрица плотности в (33) принимает вид:

$$\hat{\rho}(\beta) = e^{-\beta \hat{V}} e^{-\beta \hat{K}} + \frac{1}{16\pi^3 D} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N e_i e_j \int dt v(\mathbf{t}) e^{-\beta \hat{V}} \int_0^\beta d\beta_1 \frac{d}{d\beta_1} \left(e^{(\beta_1 - \beta) \hat{K}} e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} e^{-(\beta_1 - \beta) \hat{K}} \right) e^{-\beta \hat{K}} d\beta_1. \quad (38)$$

Введем следующее обозначение, согласно уравнению (17) в [1]:

$$\hat{F}_{ij} = e^{\beta' \hat{K}} e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} e^{-\beta' \hat{K}}, \quad \beta' = \beta_1 - \beta. \quad (39)$$

\hat{F}_{ij} соответствует выражению под производной в уравнении (38). Теперь необходимо вычислить действие $e^{\beta' \hat{K}}$ на $e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$. Если $f(x)$ — некоторая функция, то:

$$f(\hat{H}) \Psi_\nu(\mathbf{R}) = f(E_\nu) \Psi_\nu(\mathbf{R}). \quad (40)$$

Рассмотрим оператор \hat{K} и вычислим его действие на $e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$:

$$\begin{aligned} \hat{K} e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} &= \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^N \hat{\mathbf{p}}_n^2 e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = \\ &= \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}}_i^2 + \hat{\mathbf{p}}_j^2) e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} + \frac{e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}}{2m} \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq i, j}}^N \hat{\mathbf{p}}_n^2, \end{aligned} \quad (41)$$

чтобы затем вычислить действие $e^{\beta' \hat{K}}$ на $e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$. Рассмотрим действие отдельных вкладов в уравнении (41) на некоторую волновую функцию $\Psi(\mathbf{R})$:

$$\hat{\mathbf{p}}_i^2 e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \Psi(\mathbf{R}) = -\hbar^2 \nabla_i^2 e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \Psi(\mathbf{R}). \quad (42)$$

Действие операторов ∇_i^2 и ∇_j^2 порождает три вклада:

$$\begin{aligned} \nabla_i^2 e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \Psi(\mathbf{R}) &= -t^2 e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \Psi(\mathbf{R}) + \\ &+ 2ie^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \mathbf{t} \nabla_i \Psi(\mathbf{R}) + e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \nabla_i^2 \Psi(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \nabla_j^2 e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \Psi(\mathbf{R}) &= -t^2 e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \Psi(\mathbf{R}) - \\ &- 2ie^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \mathbf{t} \nabla_j \Psi(\mathbf{R}) + e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \nabla_j^2 \Psi(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (44)$$

Суммируя все это, получаем:

$$\begin{aligned} \hat{K} e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \Psi(\mathbf{R}) &= \\ &= \left(\frac{\hbar^2 t^2}{m} e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} + e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \frac{\hbar}{m} \mathbf{t} (\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j) \right) \Psi(\mathbf{R}) + \\ &+ e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^N \hat{\mathbf{p}}_n^2 \Psi(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (45)$$

или в операторной форме:

$$\hat{K} e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \left(\frac{\hbar^2 t^2}{m} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{t} (\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j) + \hat{K} \right). \quad (46)$$

Теперь можно рассчитать действие $e^{\beta' \hat{K}}$ на функцию $e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$ аналогично уравнению (40):

$$e^{\beta' \hat{K}} e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} e^{\beta' \frac{\hbar^2 t^2}{m} + \beta' \frac{\hbar}{m} \mathbf{t} (\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)} e^{\beta' \hat{K}}. \quad (47)$$

Таким образом, мы получаем уравнение (18) в [1]:

$$\begin{aligned} \hat{F}_{ij} &= e^{\beta' \hat{K}} e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} e^{-\beta' \hat{K}} = \\ &= e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} e^{\beta' \frac{\hbar^2 t^2}{m} + \beta' \frac{\hbar}{m} \mathbf{t} (\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)} e^{\beta' \hat{K}} e^{-\beta' \hat{K}} = \\ &= e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} e^{\beta' \frac{\hbar^2 t^2}{m} + \beta' \frac{\hbar}{m} \mathbf{t} (\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)}. \end{aligned} \quad (48)$$

Теперь подставим уравнение (48) в (38):

$$\hat{\rho}(\beta) = e^{-\beta \hat{V}} e^{-\beta \hat{K}} + \frac{1}{16\pi^3 D} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N e_i e_j \int dt v(\mathbf{t}) e^{it(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} e^{-\beta \hat{V}} \int_0^\beta d\beta_1 \frac{d}{d\beta_1} \left(e^{\frac{\hbar(\beta_1 - \beta)}{m} \mathbf{t} (\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j) + \frac{\hbar^2(\beta_1 - \beta)}{m} t^2} \right) e^{-\beta \hat{K}} d\beta_1. \quad (49)$$

Таким образом, мы получили уравнение (19) в [1].

3.2. Координатное представление матрицы плотности

Теперь вычислим матрицу плотности (49) в координатном представлении, то есть рассчитаем $\langle \mathbf{R} | \hat{\rho}(\beta) | \mathbf{R}' \rangle$. Для этого нужно вычислить следующий матричный элемент:

$$\langle \mathbf{R} | e^{-\beta \hat{V}} e^{\frac{\hbar(\beta_1 - \beta)}{m} \mathbf{t}(\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)} e^{-\beta \hat{K}} | \mathbf{R}' \rangle. \quad (50)$$

Сначала мы вставим координатную переменную $\mathbf{Q} \equiv (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$, используя соотношение полноты, (11):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R} | e^{-\beta \hat{V}} \hat{1} e^{\frac{\hbar(\beta_1 - \beta)}{m} \mathbf{t}(\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)} e^{-\beta \hat{K}} | \mathbf{R}' \rangle &= \\ = \int d\mathbf{Q} \langle \mathbf{R} | e^{-\beta \hat{V}} | \mathbf{Q} \rangle \langle \mathbf{Q} | e^{\frac{\hbar(\beta_1 - \beta)}{m} \mathbf{t}(\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)} e^{-\beta \hat{K}} | \mathbf{R}' \rangle. \end{aligned} \quad (51)$$

Для расчета $\langle \mathbf{R} | e^{-\beta \hat{V}} | \mathbf{Q} \rangle$ учтем, что:

$$\langle \mathbf{R} | \hat{V} | \mathbf{Q} \rangle = U(\mathbf{R}) \delta(\mathbf{R} - \mathbf{Q}), \quad (52)$$

где $U(\mathbf{R})$ — потенциальная энергия (функция, а не оператор). Тогда:

$$\langle \mathbf{R} | e^{-\beta \hat{V}} | \mathbf{Q} \rangle = e^{-\beta U(\mathbf{R})} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{Q}). \quad (53)$$

Итак, уравнение (50) переходит в:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R} | e^{-\beta \hat{V}} e^{\frac{\hbar(\beta_1 - \beta)}{m} \mathbf{t}(\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)} e^{-\beta \hat{K}} | \mathbf{R}' \rangle &= \\ = e^{-\beta U(\mathbf{R})} \langle \mathbf{R} | e^{\frac{\hbar(\beta_1 - \beta)}{m} \mathbf{t}(\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)} e^{-\beta \hat{K}} | \mathbf{R}' \rangle. \end{aligned} \quad (54)$$

Так как

$$e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{R} \cdot \mathbf{G}} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{G}} = e^{\frac{i}{\hbar} \sum_{m=1}^N (\mathbf{r}_m - \mathbf{q}_m) \cdot \mathbf{g}_m} = \prod_{m=1}^N e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{r}_m - \mathbf{q}_m) \cdot \mathbf{g}_m}, \quad d\mathbf{G} = \prod_{n=1}^N d\mathbf{g}_n, \quad (60)$$

интеграл в (59) легко берется по всем переменным, кроме \mathbf{g}_i и \mathbf{g}_j :

$$\begin{aligned} \int \frac{d\mathbf{G}}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{\frac{\hbar\beta'}{m} \mathbf{t}(\mathbf{g}_i - \mathbf{g}_j)} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{R} \cdot \mathbf{G}} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{G}} &= \int \frac{\prod_{n=1}^N d\mathbf{g}_n}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{\frac{\hbar\beta'}{m} \mathbf{t}(\mathbf{g}_i - \mathbf{g}_j)} \prod_{m=1}^N e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{r}_m - \mathbf{q}_m) \cdot \mathbf{g}_m} = \\ = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\prod_{\substack{n=1 \\ n \neq i, j}}^N \int d\mathbf{g}_n e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{r}_n - \mathbf{q}_n) \cdot \mathbf{g}_n} \right) &\times \left(\int d\mathbf{g}_i e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{r}_i - \mathbf{q}_i) \cdot \mathbf{g}_i} e^{\frac{\hbar\beta'}{m} \mathbf{t} \cdot \mathbf{g}_i} \right) \times \left(\int d\mathbf{g}_j e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{r}_j - \mathbf{q}_j) \cdot \mathbf{g}_j} e^{-\frac{\hbar\beta'}{m} \mathbf{t} \cdot \mathbf{g}_j} \right). \end{aligned} \quad (61)$$

Первый интеграл — δ -функция Дирака:

$$\int d\mathbf{g}_n e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{r}_n - \mathbf{q}_n) \cdot \mathbf{g}_n} = (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{q}_n). \quad (62)$$

Следующие два интеграла также являются δ -функциями:

$$\int d\mathbf{g}_i e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{r}_i - \mathbf{q}_i) \cdot \mathbf{g}_i} e^{\frac{\hbar\beta'}{m} \mathbf{t} \cdot \mathbf{g}_i} = \int d\mathbf{g}_i e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{r}_i - \mathbf{q}_i - i \frac{\hbar^2 \beta'}{m} \mathbf{t}) \cdot \mathbf{g}_i} = (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{r}_i - i \frac{\hbar^2 \beta'}{m} \mathbf{t} - \mathbf{q}_i), \quad (63)$$

Теперь рассчитаем $\langle \mathbf{R} | e^{\frac{\hbar(\beta_1 - \beta)}{m} \mathbf{t}(\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)} \hat{1} e^{-\beta \hat{K}} | \mathbf{R}' \rangle$. Для этого введем еще одну координатную переменную, снова используя соотношение полноты, (11):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R} | e^{\frac{\hbar(\beta_1 - \beta)}{m} \mathbf{t}(\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)} \hat{1} e^{-\beta \hat{K}} | \mathbf{R}' \rangle &= \\ = \int d\mathbf{Q} \langle \mathbf{R} | e^{\frac{\hbar(\beta_1 - \beta)}{m} \mathbf{t}(\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)} | \mathbf{Q} \rangle \langle \mathbf{Q} | e^{-\beta \hat{K}} | \mathbf{R}' \rangle. \end{aligned} \quad (55)$$

Рассмотрим первый матричный элемент $\langle \mathbf{R} | e^{\frac{\hbar(\beta_1 - \beta)}{m} \mathbf{t}(\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)} | \mathbf{Q} \rangle$ в уравнении (55). Вставим в него сопряженную (импульсную) переменную \mathbf{G} , используя соотношение полноты, (15):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R} | e^{\frac{\hbar(\beta_1 - \beta)}{m} \mathbf{t}(\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)} | \mathbf{Q} \rangle &= \langle \mathbf{R} | e^{\frac{\hbar\beta'}{m} \mathbf{t} \hat{\mathbf{p}}_i} \hat{1} e^{-\frac{\hbar\beta'}{m} \mathbf{t} \hat{\mathbf{p}}_j} | \mathbf{Q} \rangle = \\ = \int \frac{d\mathbf{G}}{(2\pi\hbar)^{3N/2}} \langle \mathbf{R} | e^{\frac{\hbar\beta'}{m} \mathbf{t} \hat{\mathbf{p}}_i} | \mathbf{G} \rangle \langle \mathbf{G} | e^{-\frac{\hbar\beta'}{m} \mathbf{t} \hat{\mathbf{p}}_j} | \mathbf{Q} \rangle. \end{aligned} \quad (56)$$

Оператор импульса является эрмитовым; он действует на кет-вектор в первом случае (57) и на бра-вектор во втором (58):

$$\langle \mathbf{R} | e^{\frac{\hbar\beta'}{m} \mathbf{t} \hat{\mathbf{p}}_i} | \mathbf{G} \rangle = e^{\frac{\hbar\beta'}{m} \mathbf{t} \mathbf{g}_i} \langle \mathbf{R} | \mathbf{G} \rangle, \quad (57)$$

$$\langle \mathbf{G} | e^{-\frac{\hbar\beta'}{m} \mathbf{t} \hat{\mathbf{p}}_j} | \mathbf{Q} \rangle = e^{-\frac{\hbar\beta'}{m} \mathbf{t} \mathbf{g}_j} \langle \mathbf{G} | \mathbf{Q} \rangle. \quad (58)$$

Окончательно получаем:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R} | e^{\frac{\hbar(\beta_1 - \beta)}{m} \mathbf{t}(\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)} | \mathbf{Q} \rangle &= \\ = \int \frac{d\mathbf{G}}{(2\pi\hbar)^{3N/2}} e^{\frac{\hbar\beta'}{m} \mathbf{t}(\mathbf{g}_i - \mathbf{g}_j)} \langle \mathbf{R} | \mathbf{G} \rangle \langle \mathbf{G} | \mathbf{Q} \rangle &= \\ = \int \frac{d\mathbf{G}}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{\frac{\hbar\beta'}{m} \mathbf{t}(\mathbf{g}_i - \mathbf{g}_j)} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{R} \cdot \mathbf{G}} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{G}}. \end{aligned} \quad (59)$$

$$\int d\mathbf{g}_j e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{r}_j - \mathbf{q}_j) \cdot \mathbf{g}_j} e^{-\frac{\hbar\beta'}{m}\mathbf{t}\mathbf{g}_j} = (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{r}_j + i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t} - \mathbf{q}_j). \quad (64)$$

Теперь подставим (62)–(64) в (61) для вычисления (59). Таким образом, вычислен первый элемент в уравнении (55):

$$\langle \mathbf{R} | e^{\frac{\hbar(\beta_1 - \beta)}{m}\mathbf{t}(\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)} | \mathbf{Q} \rangle = \left(\prod_{\substack{n=1 \\ n \neq i, j}} \delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{q}_n) \right) \times \delta\left(\left(\mathbf{r}_i - i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t}\right) - \mathbf{q}_i\right) \delta\left(\left(\mathbf{r}_j + i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t}\right) - \mathbf{q}_j\right). \quad (65)$$

Подставляя его в уравнение (55) и интегрируя по всем $\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_N$, получаем:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R} | e^{\frac{\hbar(\beta_1 - \beta)}{m}\mathbf{t}(\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)} e^{-\beta\hat{K}} | \mathbf{R}' \rangle &= \\ &= \int d\mathbf{Q} \left(\prod_{\substack{n=1 \\ n \neq i, j}} \delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{q}_n) \right) \delta\left(\left(\mathbf{r}_i - i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t}\right) - \mathbf{q}_i\right) \delta\left(\left(\mathbf{r}_j + i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t}\right) - \mathbf{q}_j\right) \langle \mathbf{Q} | e^{-\beta\hat{K}} | \mathbf{R}' \rangle = \\ &= \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i - i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t}, \dots, \mathbf{r}_j + i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t}, \dots, \mathbf{r}_N | e^{-\beta\hat{K}} | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_i, \dots, \mathbf{r}'_j, \dots, \mathbf{r}'_N \rangle. \end{aligned} \quad (66)$$

Матрица плотности N невзаимодействующих частиц имеет следующий вид (см. уравнение (2.142) в [7]):

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N | e^{-\beta\hat{K}} | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_i, \dots, \mathbf{r}'_j, \dots, \mathbf{r}'_N \rangle = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \exp\left(-\frac{m}{2\hbar^2\beta} \sum_{n=1}^N (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n)^2\right). \quad (67)$$

Подставляя $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i - i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t}$, $\mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{r}_j + i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t}$ в уравнении (67), получаем матричный элемент (66):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i - i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t}, \dots, \mathbf{r}_j + i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t}, \dots, \mathbf{r}_N | e^{-\beta\hat{K}} | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_i, \dots, \mathbf{r}'_j, \dots, \mathbf{r}'_N \rangle &= \\ &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} \exp\left(-\frac{m}{2\hbar^2\beta} \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq i, j}}^N (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n)^2 - \frac{m}{2\hbar^2\beta} \left[(\mathbf{r}_i - i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t} - \mathbf{r}'_i)^2 + (\mathbf{r}_j + i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t} - \mathbf{r}'_j)^2 \right]\right). \end{aligned} \quad (68)$$

Преобразуем выражение в квадратных скобках [...] в экспоненте:

$$(\mathbf{r}_i - i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t} - \mathbf{r}'_i)^2 + (\mathbf{r}_j + i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t} - \mathbf{r}'_j)^2 = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i)^2 + (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_j)^2 + 2i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_j) - 2i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i) - 2\frac{\hbar^4\beta'^2}{m^2}t^2, \quad (69)$$

и получим уравнение (21) в [1]:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i - i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t}, \dots, \mathbf{r}_j + i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t}, \dots, \mathbf{r}_N | e^{-\beta\hat{K}} | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_i, \dots, \mathbf{r}'_j, \dots, \mathbf{r}'_N \rangle &= \\ &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} \exp\left(-\frac{m}{2\hbar^2\beta} \sum_{n=1}^N (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n)^2 - \frac{m}{2\hbar^2\beta} \left[2i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_j) - 2i\frac{\hbar^2\beta'}{m}\mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i) - 2\frac{\hbar^4\beta'^2}{m^2}t^2 \right]\right) = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} e^{-\frac{m}{2\hbar^2\beta} \sum_{n=1}^N (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n)^2} \exp\left(\frac{\beta'}{\beta} i\mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i)\right) \exp\left(-\frac{\beta'}{\beta} i\mathbf{t}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_j)\right) \exp\left(\frac{\hbar^2\beta'^2}{\beta m} t^2\right). \end{aligned} \quad (70)$$

Чтобы получить полную матрицу плотности, необходимо вычислить матричный элемент первого слагаемого в уравнении (49):

$$\langle \mathbf{R} | e^{-\beta\hat{V}} e^{-\beta\hat{K}} | \mathbf{R}' \rangle. \quad (71)$$

Для этого вставим координатную переменную \mathbf{Q} между операторами и используем уравнения (53), (67):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R} | e^{-\beta\hat{V}} \hat{1} e^{-\beta\hat{K}} | \mathbf{R}' \rangle &= \int d\mathbf{Q} \langle \mathbf{R} | e^{-\beta\hat{V}} | \mathbf{Q} \rangle \langle \mathbf{Q} | e^{-\beta\hat{K}} | \mathbf{R}' \rangle = e^{-\beta U(\mathbf{R})} \langle \mathbf{R} | e^{-\beta\hat{K}} | \mathbf{R}' \rangle = \\ &= e^{-\beta U(\mathbf{R})} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} e^{-\frac{m}{2\hbar^2\beta} \sum_{n=1}^N (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n)^2}. \end{aligned} \quad (72)$$

В итоге, мы получаем выражение для полной матрицы плотности в координатном представлении:

$$\langle \mathbf{R} | \hat{\rho}(\beta) | \mathbf{R}' \rangle = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} e^{-\frac{m}{2\hbar^2\beta} \sum_{n=1}^N (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n)^2} e^{-\beta U(\mathbf{R})} \left\{ 1 + \frac{1}{16\pi^3 D} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N e_i e_j \int v(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \times \right. \\ \left. \times \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} \left(\exp\left(\frac{\beta'}{\beta} i\mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i)\right) \exp\left(-\frac{\beta'}{\beta} i\mathbf{t}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_j)\right) e^{\frac{\hbar^2(\beta_1 - \beta)}{m} t^2} \exp\left(\frac{\hbar^2 \beta'^2}{\beta m} t^2\right) \right) d\beta_1 dt \right\}. \quad (73)$$

3.3. Преобразование матрицы плотности в уравнении (73)

Далее производим замену переменных в интеграле:

$$\alpha = \beta_1/\beta, \quad \beta d\alpha = d\beta_1. \quad (74)$$

Тогда интеграл по β_1 в уравнении (73) принимает следующий вид:

$$\int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} \left(\exp\left(\frac{\beta'}{\beta} i\mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i)\right) \exp\left(-\frac{\beta'}{\beta} i\mathbf{t}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_j)\right) e^{\frac{\hbar^2(\beta_1 - \beta)}{m} t^2} \exp\left(\frac{\hbar^2 \beta'^2}{\beta m} t^2\right) \right) d\beta_1 = \\ = \beta \int_0^1 \alpha \frac{d}{d\alpha} \left(\exp((\alpha - 1)i\mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i)) \exp(-(\alpha - 1)i\mathbf{t}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_j)) e^{\frac{\hbar^2(\alpha - 1)\beta}{m} t^2} \exp\left(\frac{\hbar^2(\alpha - 1)^2 \beta t^2}{m}\right) \right) d\alpha. \quad (75)$$

Производя следующие преобразования:

$$\exp((\alpha - 1)i\mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i)) \exp(-(\alpha - 1)i\mathbf{t}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_j)) e^{\frac{\hbar^2(\alpha - 1)\beta}{m} t^2} \exp\left(\frac{\hbar^2(\alpha - 1)^2 \beta t^2}{m}\right) = \\ = \exp[\alpha i\mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i) - i\mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i)] \exp[-\alpha i\mathbf{t}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_j) + i\mathbf{t}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_j)] \exp\left(\frac{(\alpha - 1)\alpha \hbar^2 \beta t^2}{m}\right) = \\ = \exp[\alpha i\mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i) - \alpha i\mathbf{t}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_j)] \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)\alpha \hbar^2 \beta t^2}{m}\right) \exp(-i\mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i) + i\mathbf{t}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_j)), \quad (76)$$

можно переписать интеграл по \mathbf{t} и α в уравнении (73):

$$\int v(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} \left(\exp\left(\frac{\beta'}{\beta} i\mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i)\right) \exp\left(-\frac{\beta'}{\beta} i\mathbf{t}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_j)\right) \exp\left(\frac{\hbar^2 \beta'^2}{\beta m} t^2\right) \right) d\beta_1 dt = \\ = \int v(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j)} \beta \int_0^1 \alpha \frac{d}{d\alpha} \left(e^{\alpha i\mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i) - \alpha i\mathbf{t}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_j)} e^{-\frac{(1 - \alpha)\alpha \hbar^2 \beta t^2}{m}} \right) d\alpha dt \quad (77)$$

и получить уравнение (22) в [1]:

$$\langle \mathbf{R} | \hat{\rho}(\beta) | \mathbf{R}' \rangle = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} e^{-\frac{m}{2\hbar^2\beta} \sum_{n=1}^N (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n)^2} e^{-\beta U(\mathbf{R})} \left\{ 1 + \right. \\ \left. + \frac{\beta}{16\pi^3 D} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N e_i e_j \int v(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{t}(\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j)} \int_0^1 \alpha \frac{d}{d\alpha} \left(e^{i\alpha \mathbf{t}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_i + \mathbf{r}'_j)} e^{-\alpha(1 - \alpha) \frac{\hbar^2 \beta}{m} t^2} \right) d\alpha dt \right\}. \quad (78)$$

Введем обозначение:

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \quad \mathbf{r}'_{ij} = \mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j. \quad (79)$$

Теперь интегрируем по частям в уравнении (78) по α :

$$\begin{aligned} \int_0^1 \alpha \frac{d}{d\alpha} \left(e^{i\alpha \mathbf{t}(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{ij})} e^{-\alpha(1-\alpha) \frac{\hbar^2 \beta}{m} t^2} \right) d\alpha &= \alpha \left(e^{i\alpha \mathbf{t}(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{ij})} e^{-\alpha(1-\alpha) \frac{\hbar^2 \beta}{m} t^2} \right) \Big|_0^1 - \int_0^1 e^{i\alpha \mathbf{t}(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{ij})} e^{-\alpha(1-\alpha) \frac{\hbar^2 \beta}{m} t^2} d\alpha = \\ &= e^{i\mathbf{t}(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{ij})} - \int_0^1 e^{i\alpha \mathbf{t}(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{ij})} e^{-\alpha(1-\alpha) \frac{\hbar^2 \beta}{m} t^2} d\alpha. \end{aligned} \quad (80)$$

Таким образом, добавочное слагаемое в уравнении (78) имеет форму:

$$\begin{aligned} \frac{\beta}{16\pi^3 D} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N e_i e_j \int v(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{t}\mathbf{r}'_{ij}} \int_0^1 \alpha \frac{d}{d\alpha} \left(e^{i\alpha \mathbf{t}(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{ij})} e^{-\alpha(1-\alpha) \frac{\hbar^2 \beta}{m} t^2} \right) d\alpha dt = \\ = \frac{\beta}{16\pi^3 D} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N e_i e_j \int v(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{t}\mathbf{r}'_{ij}} e^{i\mathbf{t}(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{ij})} dt - \\ - \frac{\beta}{16\pi^3 D} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N e_i e_j \int v(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{t}\mathbf{r}'_{ij}} \int_0^1 e^{i\alpha \mathbf{t}(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{ij})} e^{-\alpha(1-\alpha) \frac{\hbar^2 \beta}{m} t^2} d\alpha dt. \end{aligned} \quad (81)$$

Первое слагаемое в уравнении (81) — потенциальная энергия:

$$\frac{\beta}{16\pi^3 D} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N e_i e_j \int v(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{t}\mathbf{r}'_{ij}} e^{i\mathbf{t}(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{ij})} dt = \frac{\beta}{16\pi^3 D} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N e_i e_j \int v(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{t}\mathbf{r}_{ij}} dt = \beta U(\mathbf{R}). \quad (82)$$

Рассмотрим второе слагаемое в уравнении (81) и перепишем интеграл:

$$\int v(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{t}\mathbf{r}'_{ij}} \int_0^1 e^{i\alpha \mathbf{t}(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{ij})} e^{-\alpha(1-\alpha) \frac{\hbar^2 \beta}{m} t^2} d\alpha dt = \int_0^1 d\alpha \int v(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{t}[\alpha \mathbf{r}_{ij} + (1-\alpha) \mathbf{r}'_{ij}]} e^{-\alpha(1-\alpha) \frac{\hbar^2 \beta}{m} t^2} dt. \quad (83)$$

Снова введем обозначение:

$$\mathbf{d}_{ij}(\alpha) = \alpha \mathbf{r}_{ij} + (1-\alpha) \mathbf{r}'_{ij}, \quad d_{ij}(\alpha) = |\alpha \mathbf{r}_{ij} + (1-\alpha) \mathbf{r}'_{ij}|, \quad (84)$$

и перепишем интеграл в уравнении (83) по \mathbf{t} следующим образом:

$$\int v(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{t}[\alpha \mathbf{r}_{ij} + (1-\alpha) \mathbf{r}'_{ij}]} e^{-\alpha(1-\alpha) \frac{\hbar^2 \beta}{m} t^2} dt = \int v(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{t}\mathbf{d}_{ij}(\alpha)} e^{-\alpha(1-\alpha) \frac{\hbar^2 \beta}{m} t^2} dt. \quad (85)$$

Тогда матрица плотности (78) принимает следующую форму:

$$\langle \mathbf{R} | \hat{\rho}(\beta) | \mathbf{R}' \rangle = \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta} \right)^{3N/2} e^{-\frac{m}{2\hbar^2 \beta} \sum_{n=1}^N (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n)^2} e^{-\beta U(\mathbf{R})} \left\{ 1 + \beta U(\mathbf{R}) - \frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e_i e_j}{D} \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) \right\}, \quad (86)$$

где

$$\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) = \frac{1}{8\pi^3} \int_0^1 d\alpha \int v(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{t}\mathbf{d}_{ij}(\alpha)} e^{-\alpha(1-\alpha) \lambda^2 t^2} dt, \quad \lambda^2 = \lambda^2(\beta) = \frac{\hbar^2 \beta}{m}. \quad (87)$$

Видно, что различные потенциалы взаимодействия $v(\mathbf{t})$ порождают различные функции $\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta)$. В связи с этим, далее уравнение (87) называется *функционалом Кельбга*. Функция $\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta)$ является *диагональным функционалом Кельбга*.

Рассмотрим функцию e^x . Если $x \ll 1$, то приближенно выполнено равенство $e^x \approx 1 + x$. Уравнение (86) было

получено в первом порядке по \hat{V} . Таким образом, следующая величина должна быть намного меньше 1:

$$\left| \beta U(\mathbf{R}) - \frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e_i e_j}{D} \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) \right| \ll 1. \quad (88)$$

Уравнение (88) является условием применимости теории возмущений. Поэтому можно формально использовать эквивалентность $1 + x$ и e^x для малых x :

$$1 + \beta U(\mathbf{R}) - \frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e_i e_j}{D} \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) \approx e^{\beta U(\mathbf{R})} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e_i e_j}{D} \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) \right\}. \quad (89)$$

Подставляя это выражение в уравнение (86), получаем:

$$\langle \mathbf{R} | \hat{\rho}(\beta) | \mathbf{R}' \rangle = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} e^{-\frac{m}{2\hbar^2\beta} \sum_{n=1}^N (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n)^2} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e_i e_j}{D} \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) \right\}. \quad (90)$$

4. ВЫВОД ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА КЕЛЬБГА

4.1. Диагональный псевдопотенциал Кельбга

Рассмотрим диагональный матричный элемент матрицы плотности:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R} | \hat{\rho}(\beta) | \mathbf{R} \rangle &= \\ &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e_i e_j}{D} \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; \beta) \right\}. \end{aligned} \quad (91)$$

Это и есть уравнение (23) в [1]. Чтобы вычислить $\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; \beta)$, проинтегрируем уравнение (87) по α :

$$\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; \beta) = \frac{1}{8\pi^3} \int dt v(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{t}\mathbf{r}_{ij}(\alpha)} \int_0^1 d\alpha e^{-\alpha(1-\alpha)\lambda^2 t^2}, \quad (92)$$

$$\int_0^1 e^{-\alpha(1-\alpha)\lambda^2 t^2} d\alpha = e^{-\lambda^2 t^2/4} \sqrt{\pi} \frac{\operatorname{erfi}(\lambda t/2)}{\lambda t}, \quad (93)$$

где $\operatorname{erfi}(x) = -i\operatorname{erf}(ix)$ и $\operatorname{erf}(x)$ — функция ошибок.

Теперь подставим Фурье-компоненту кулоновского потенциала:

$$v(\mathbf{t}) = \frac{4\pi}{t^2} \quad (94)$$

в уравнение (92) и проинтегрируем по \mathbf{t} в сферических

координатах:

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; \beta) &= \frac{4\pi}{8\pi^3} \int \frac{d\mathbf{t}}{t^2} e^{i\mathbf{t}\mathbf{r}_{ij}(\alpha)} e^{-\lambda^2 t^2/4} \sqrt{\pi} \frac{\operatorname{erfi}(\lambda t/2)}{\lambda t} = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\lambda^2 t^2/4} \frac{\sin(tr_{ij})}{tr_{ij}} \frac{\operatorname{erfi}(\lambda t/2)}{\lambda t} dt = \\ &= \frac{1}{r_{ij}} \left(1 - e^{-r_{ij}^2/\lambda^2} + \sqrt{\pi} r_{ij}/\lambda [1 - \operatorname{erf}(r_{ij}/\lambda)] \right). \end{aligned} \quad (95)$$

Выражение (95) часто называют “потенциалом Кельбга” или “псевдопотенциалом Кельбга”.

4.2. Недиагональный псевдопотенциал Кельбга

Далее снова рассмотрим уравнение (87), чтобы записать его в более компактной форме. Сначала вычислим интеграл по \mathbf{t} в сферических координатах, используя уравнение (94):

$$\begin{aligned} \int v(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{t}\mathbf{d}_{ij}(\alpha)} e^{-\alpha(1-\alpha)\lambda^2 t^2} d\mathbf{t} &= \\ &= 16\pi^2 \int_0^\infty \frac{\sin(td_{ij}(\alpha))}{td_{ij}(\alpha)} e^{-\alpha(1-\alpha)\lambda^2 t^2} dt = \\ &= \frac{8\pi^3}{d_{ij}(\alpha)} \operatorname{erf} \left(\frac{d_{ij}(\alpha)/\lambda}{2\sqrt{\alpha(1-\alpha)}} \right). \end{aligned} \quad (96)$$

Подставляя уравнение (96) в (87), получаем недиагональный псевдопотенциал Кельбга:

$$\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) = \int_0^1 \frac{d\alpha}{d_{ij}(\alpha)} \operatorname{erf} \left(\frac{d_{ij}(\alpha)/\lambda}{2\sqrt{\alpha(1-\alpha)}} \right). \quad (97)$$

Если частицы имеют разные массы, то нужно заменить массу в λ на приведенную:

$$\lambda^2 = \frac{\hbar^2 \beta}{m} \rightarrow \frac{\hbar^2 \beta}{2\mu_{ij}} = \lambda_{ij}^2, \quad \mu_{ij}^{-1} = m_i^{-1} + m_j^{-1}. \quad (98)$$

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой работе представлен подробный систематический вывод матрицы плотности для системы кулоновских частиц в высокотемпературном пределе. Приведенные выкладки следуют оригинальной работе Кельбга [1], при этом восстановлены многие детали, пропущенные в оригинальной статье. Подходы, использованные при совершении преобразований, будут полезны для исследователей в области квантовой статистической физики.

ПРИЛОЖЕНИЕ А: Обрезание ряда в уравнении (24)

В этом приложении будет вычислен коммутатор $[\hat{V}, [\hat{V}, [\hat{V}, \hat{K}]]]$. Все выкладки произведены в координатном представлении. Перепишем потенциальную энергию $U(\mathbf{R})$ в терминах функции $v(\mathbf{r}_i)$:

$$U(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N u_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \equiv \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i). \quad (A1)$$

Вычислим $[\hat{V}, \hat{K}]$:

$$\begin{aligned} [\hat{V}, \hat{K}] \Psi(\mathbf{R}) &= \frac{\hbar^2}{2m} \left[\sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{R}) = \\ &= \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\nabla_i^2, v(\mathbf{r}_j)] \Psi(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (A2)$$

Рассмотрим каждое слагаемое по отдельности:

$$[\nabla_i^2, v(\mathbf{r}_j)] \Psi(\mathbf{R}) = \nabla_i^2 v(\mathbf{r}_j) \Psi(\mathbf{R}) - v(\mathbf{r}_j) \nabla_i^2 \Psi(\mathbf{R}). \quad (A3)$$

В результате дифференцирования образуются три составляющих:

$$\begin{aligned} \nabla_i^2 v(\mathbf{r}_j) \Psi(\mathbf{R}) &= \Psi(\mathbf{R}) (\nabla_i^2 v(\mathbf{r}_i)) \delta_{ij} + \\ &+ 2(\nabla_i v(\mathbf{r}_i)) (\nabla_i \Psi(\mathbf{R})) \delta_{ij} + v(\mathbf{r}_j) \nabla_i^2 \Psi(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (A4)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера. Таким образом, получаем:

$$[\hat{V}, \hat{K}] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \{ (\nabla_i^2 v(\mathbf{r}_i)) + 2(\nabla_i v(\mathbf{r}_i)) \nabla_i \}. \quad (A5)$$

Теперь рассчитаем $[\hat{V}, [\hat{V}, \hat{K}]]$:

$$\begin{aligned} [\hat{V}, [\hat{V}, \hat{K}]] &= \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left[\sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j), \sum_{i=1}^N \{ (\nabla_i^2 v(\mathbf{r}_i)) + 2(\nabla_i v(\mathbf{r}_i)) \nabla_i \} \right] = \\ &= \frac{\hbar^2}{m} \left[\sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j), \sum_{i=1}^N (\nabla_i v(\mathbf{r}_i)) \nabla_i \right] = \\ &= \frac{\hbar^2}{m} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N [v(\mathbf{r}_j), (\nabla_i v(\mathbf{r}_i)) \nabla_i]. \end{aligned} \quad (A6)$$

Снова рассмотрим каждое слагаемое отдельно:

$$\begin{aligned} [v(\mathbf{r}_j), (\nabla_i v(\mathbf{r}_i)) \nabla_i] \Psi(\mathbf{R}) &= \\ &= v(\mathbf{r}_j) (\nabla_i v(\mathbf{r}_i)) \nabla_i \Psi(\mathbf{R}) - (\nabla_i v(\mathbf{r}_i)) \nabla_i v(\mathbf{r}_j) \Psi(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (A7)$$

В результате дифференцирования образуются два вклада:

$$\nabla_i v(\mathbf{r}_j) \Psi(\mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{R}) (\nabla_i v(\mathbf{r}_i)) \delta_{ij} + v(\mathbf{r}_j) (\nabla_i \Psi(\mathbf{R})). \quad (A8)$$

Тогда

$$[\hat{V}, [\hat{V}, \hat{K}]] = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^N (\nabla_i v(\mathbf{r}_i))^2. \quad (A9)$$

Заметим, что $[\hat{V}, [\hat{V}, \hat{K}]]$ является функцией только координат \mathbf{R} . Таким образом, уравнение (A9) коммутирует с потенциальной энергией:

$$[\hat{V}, [\hat{V}, [\hat{V}, \hat{K}]]] = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N [v(\mathbf{r}_j), (\nabla_i v(\mathbf{r}_i))^2] = 0. \quad (A10)$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kelbg G 1963 *Annalen der Physik* **467** 219–224
2. Filinov A V, Golubnychiy V O, Bonitz M, Ebeling W and Dufty J W 2004 *Phys. Rev. E* **70** 046411
3. Filinov V S, Bonitz M, Ebeling W and Fortov V E 2001 *Plasma Physics and Controlled Fusion* **43** 743–759
4. Fraser L M, Foulkes W M C, Rajagopal G, Needs R J, Kenny S D and Williamson A J 1996 *Phys. Rev. B* **53** 1814–1832
5. Dornheim T, Groth S and Bonitz M 2018 *Physics Reports* **744** 1–86
6. Inc W R Mathematica, Version 12.3.1 champaign, IL, 2021
7. Feynman R P 1972 *Statistical mechanics: a set of lectures by R. P. Feynman* Frontiers in physics notes taken by R. Kikuchi and H. A. Feiveson. Edited by Jacob Shaham
8. Kleinert H 2009 *Path integrals in quantum mechanics, statistics, polymer physics, and financial markets* (World scientific)

Совершенствование моделей прочности и разрушения материалов с использованием алгоритмов машинного обучения

С. Ю. Григорьев¹ и С. А. Дьячков^{1,2}

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, Сущевская ул., 22, Москва 127055, Россия

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

E-mail: sergei.dyachkov@phystech.edu

Статья поступила в редакцию 5 декабря 2022 г.

Аннотация. Представлены результаты исследований по разработке методик усовершенствования материальных моделей в контексте задач, связанных с физикой высоких плотностей энергии и интенсивных динамических воздействий. Разработан алгоритм машинного обучения для материальных моделей разной степени сложности с использованием прямых данных ударно-волновых экспериментов (профилей скорости ударно-нагруженных образцов). Суть алгоритма состоит в проведении прямого численного моделирования методами механики сплошной среды с изменяющимися в ходе оптимизации параметрами моделей материалов с целью наиболее точного воспроизведения профилей скорости. Алгоритм протестирован на примере определения константных наборов упругопластических моделей, моделей разрушения и откола. Использование такого рода алгоритмов позволяет автоматизировать процедуру определения константных наборов для материальных моделей, и может использоваться совместно с базами данных свойств материалов для эволюционного улучшения параметров моделей по мере увеличения объема данных. <https://doi.org/10.33849/2022107>

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время машинное обучение применяется во многих областях науки, а также в практических приложениях, таких как технологии компьютерного зрения, обработки языков и др. Основной задачей машинного обучения является построение математической модели с набором управляемых параметров, которая аппроксимирует некий набор данных с заданной точностью. Путем подбора архитектуры модели (вид аппроксимирующей функции) и оптимизации управляемых параметров можно достичь высокой степени точности при описании данных любой сложности. До недавнего времени наиболее успешный опыт применения моделей машинного обучения был достигнут при решении различных задач классификации, то есть задач, где входные и выходные данные модели представляют собой дискретные множества. В случае, когда входные и выходные данные представляют собой континуальные множества, требования к точности модели во всей области значений удовлетворить значительно сложнее. В основном, именно такие данные необходимо описывать при решении задач математического моделирования физических процессов.

Модели машинного обучения создаются на основе данных и некоторых закономерностей в них. Физические законы, в свою очередь, описываются некоторыми уравнениями (часто — дифференциальными уравнениями в частных производных). Как правило, закономерности в данных, выявленные моделями машинного обучения, не описываются такими уравнениями, а являются некой искусственно созданной абстракцией. Следовательно, модели машинного обучения не отражают физические законы по умолчанию, а результаты их работы могут быть существенно “нефизичны”. Например, на предсказанных данных не выполняются законы сохранения. Чтобы решить данную проблему, было раз-

работано множество методов. В обзоре [1] они классифицируются следующим образом:

1. **Наблюдательные** (англ. *Observational biases*), когда физические закономерности явно отражены в данных. Обучение на таких данных, как правило, позволяет моделям выявлять функции и операторы, отражающие физику в них.
2. **Индуктивные** (англ. *Inductive biases*), когда некоторые предположения насчет физических закономерностей включены в архитектуру машинного обучения. Тогда, за счет выбора специальной архитектуры, возможно добиться неявного выполнения некоторых физических законов.
3. **Обучаемые** (англ. *Learning biases*), когда в функцию ошибок добавляются члены, явно отвечающие соблюдению какого-либо равенства, взятого из некоторого физического уравнения.

При численном моделировании задач физики высоких плотностей энергии и интенсивных динамических воздействий существенную роль играют модели материалов [2]. Содержательный анализ и количественное описание таких явлений, как взрыв, ударные волны, воздействие мощных лазерных импульсов на вещество, возможны только с использованием современных численных методов путем решения нестационарных многомерных уравнений механики сплошной среды, дополненных материальными моделями, под которыми понимаются уравнения состояния вещества, а также соотношения, определяющие упругопластическое течение, процессы разрушения, откола и фрагментации и т.д. Достоверный количественный анализ рассматриваемых явлений определяется двумя ключевыми факторами, а именно, качеством решения уравнений динамики сплошной среды и качеством материальных моделей, которые определяют механические и тепловые свойства вещества. В этой статье основное внимание уделяется второму:

качеству материальных моделей с акцентом, сделанным на случай конденсированных сред.

Несмотря на огромное количество оригинальных статей, обзорных работ и монографий, задача описания с единых позиций поведения материалов в конденсированной фазе при интенсивных импульсных воздействиях далека от решения. И тому есть несколько причин. Во-первых, это комплексность задачи: на поведение материалов влияет множество факторов, которые, к тому же, могут быть связаны нелинейно. Поэтому большинство из существующих моделей имеют феноменологический характер и способны описывать только отдельные аспекты поведения материалов. Во-вторых, для многих быстропротекающих процессов требуется учитывать сложную кинетику процессов (пластичности, фазовых переходов и т.п.), также важную роль начинает играть длительная память, которая связана с влиянием предыстории состояний на реакцию материала в текущий момент времени (что характерно для процессов разрушения). Таким образом, уточнение существующих моделей, а также создание новых, более качественных моделей материалов является важной составляющей для анализа процессов и явлений при интенсивных динамических нагрузках.

Особый интерес возникает и к разработке алгоритмов автоматизированного построения материальных моделей. По мере роста объема экспериментальных и расчетных данных о свойствах материалов появляется возможность непрерывно улучшать материальные модели: константные наборы для известных или разрабатываемых моделей можно определять с использованием современных вычислительных устройств и алгоритмов оптимизации. В общем случае процесс подбора констант и соответствующие алгоритмы относятся к области машинного обучения. В этой работе представлено описание подхода к оптимизации констант детерминированных материальных моделей на основе имеющегося набора разнородных данных, экспериментальных или полученных из более прецизионных расчетов. К таким данным можно отнести как статические (например, экспериментальные или расчетные данные по уравнению состояния вещества), так и динамические данные (например, нестационарные ударно-волновые профили скорости, полученные с использованием интерферометрических методик). В качестве примеров представлены результаты по оптимизации констант моделей пластичности, разрушения, и откола.

2. АЛГОРИТМ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ

Очевидно, что качество моделирования большинства инженерных задач напрямую зависит от качества используемых материальных моделей. Для рассматриваемых в данной работе задач, связанных с физикой высоких плотностей энергии, к таким материальным моделям следует отнести уравнение состояния вещества, модели упругопластического деформирования, модели разрушения, откола, кинетики горения взрывчатых веществ и многое другое.

Поскольку большинство из этих моделей являются феноменологическими, т.е. опираются на экспериментальные данные, калибровка этих моделей становится

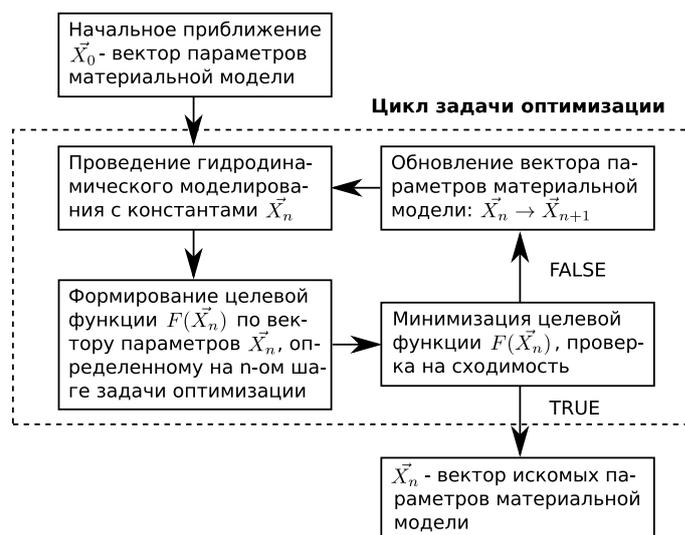


Рисунок 1. Блок-схема алгоритма поиска констант материальных моделей.

важной составляющей процесса моделирования. В лучшем случае (и, как правило, в наиболее простом), выбор констант моделей ограничивается проведением серии простых экспериментов, которые позволяют измерить все необходимые параметры моделей напрямую. К примеру, для определения модуля Юнга для упругих материалов, как правило, проводятся классические тесты на растяжение металлических образцов. Однако, в подавляющем большинстве случаев напрямую определить константы моделей из экспериментов не удастся. Поэтому требуется иной подход, который позволяет производить калибровку материальных моделей по имеющемуся неполному набору экспериментальных данных.

В литературе имеется описание различных подходов к калибровке материальных моделей, которые так или иначе сводятся к решению задачи нелинейной оптимизации [3–12]. Более или менее универсальную схему алгоритма можно представить в виде блок-схемы, приведенной на рисунке 1. На начальном этапе подбирается нулевое приближение вектора параметров \vec{X}_0 . Компонентами вектора \vec{X}_0 являются искомые константы модели: к примеру, предел текучести для модели идеального пластического тела. Начальное приближение, как правило, можно определить из физических соображений, в иных случаях можно задавать произвольные значения.

На следующем шаге необходимо провести гидродинамический расчет, в котором используются константы материальных моделей из начального приближения \vec{X}_0 . Тип гидродинамических расчетов определяется материальной моделью и будет более подробно обсуждаться далее для каждой конкретной задачи. Как правило, это достаточно простые нересурсоемкие расчеты, например, расчеты одномерных ударно-волновых экспериментов, в которых определяется нестационарный профиль скорости движения задней границы мишени.

Затем по результатам проведенных расчетов формируется целевая функция $F(\vec{X})$. В качестве целевой функции обычно берется среднее квадратичное отклонение результатов моделирования от эксперименталь-

ных данных. В отдельных случаях, когда калибровка модели производится по разнородным экспериментальным данным, целевая функция может состоять из нескольких слагаемых с разными весовыми коэффициентами. Наконец, для определенной таким образом функции $F(\vec{X})$ решается задача на нахождение ее минимума, т.е. определяется вектор \vec{X} , который дает минимальное отклонение от экспериментальных результатов.

В открытой литературе имеются работы, в которых представленный алгоритм используется для определения или уточнения констант моделей упруго-пластического течения [6, 9], уравнения состояния для продуктов деления взрывчатых веществ Джонса–Уилкинса–Ли (JWL) [13], а также кинетики горения взрывчатых веществ [4, 5, 7, 10–12]. Стоит при этом отметить, что представленный алгоритм подходит не только для калибровки материальных моделей, но также и для оптимизации инженерных конструкций. Например, в работах [3, 8] представленный алгоритм использовался для оптимизации конструкций зарядов для получения ударных ядер и кумулятивных струй с наперед заданными характеристиками.

Важным фактором при калибровке констант материальных моделей является выбор целевой функции, для которой будет решаться задача нелинейной оптимизации. Конкретный ее вид будет определяться, во-первых, материальной моделью, для которой проводится калибровка параметров, во-вторых, имеющимися в наличии экспериментальными данными. Для большинства задач, рассматриваемых в данной работе, используются псевдоодномерные ударно-волновые эксперименты, которые представляют собой, как правило, эксперименты по соударению двух твердотельных образцов. Основным результатом таких экспериментов являются временные профили скорости движения задней границы мишени $U_{\text{exp}}^n \equiv U_{\text{exp}}(t^n)$, которые снимаются с использованием различных интерферометрических методов [14, 15]. Здесь U_{exp}^n — экспериментально измеренные значения скорости в дискретные моменты времени t^n . Такие профили дают косвенную информацию об уравнении состояния исследуемого материала, а также о его упруго-пластических и откольных свойствах.

Калибровка материальной модели состоит в следующем: на каждой итерации оптимизационной задачи проводится серия гидродинамических расчетов (как правило, нестационарных и одномерных) с некоторым вектором искомых параметров \vec{X}^n , определенным на итерации n , которые моделируют эксперименты. Таким образом осуществляется поиск параметров модели, которые дают наименьшее отклонение расчетов от экспериментальных результатов, т.е. дают наилучшее совпадение расчетного профиля скорости U_{sim}^n с экспериментальным U_{exp}^n , если калибровка производится только по ударно-волновым экспериментам. Для частного случая калибровки моделей по ударно-волновым профилям задачу оптимизации можно сформулировать следующим образом:

$$\min F(\vec{X}) \rightarrow \min \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_i} \frac{\omega_{ij}}{N_i} \left| U_{ij}^{\text{exp}} - U_{ij}^{\text{sim}}(\vec{X}) \right|^\alpha, \quad (1)$$

где суммирование по индексу i соответствует сумми-

рованию по всем экспериментам, если их несколько, а индекс j соответствует j -ой экспериментальной точке профиля скорости i -го эксперимента; N_e — общее число экспериментов, N_i — количество точек в i -ом эксперименте. Весовые множители ω_{ij} , которые стоят под знаком суммирования, определяют вклад отдельных экспериментальных точек в целевую функцию. Как правило, $\omega_{ij} = 1$, однако при необходимости их можно сделать отличными от единицы. К примеру, для калибровки моделей упруго-пластичности или разрушения, в первую очередь, важно наиболее точно воспроизводить ударный фронт и профиль скорости в волне разгрузки, в то время как для уравнения состояния наиболее важна амплитуда импульса. Таким образом, в первом случае необходимо повышать значения коэффициентов ω_{ij} , которые соответствуют точкам на ударном фронте и в волне разрежения, во втором случае, наоборот, необходимо увеличивать коэффициенты ω_{ij} , которые соответствуют точкам с максимальным значением скорости. В случае откольных явлений наиболее информативными точками являются точки в волне разрежения, поэтому при калибровке модели откола желательнее увеличивать их относительный вес. Коэффициент $\alpha > 0$ в формуле (1) определяет “жесткость” весовой функции $F(\vec{X})$ и может влиять на скорость сходимости; как правило, $\alpha = 1$ или 2.

Ударно-волновые профили скорости предоставляют косвенную информацию об упруго-пластических и откольных свойствах материала, поэтому их удобно использовать для калибровки моделей пластичности, откола или разрушения. В тех случаях, когда в результате ударного сжатия происходит фазовый переход, это очень часто отражается и на форме ударного импульса, поэтому ударно-волновые профили скорости бывает удобно использовать также и для калибровки модели фазового перехода. Постановку задачи оптимизации в соответствии с формулой (1) можно использовать для калибровки модели уравнения состояния энергетических материалов (взрывчатых веществ). Однако в этом случае U^{exp} и U^{sim} соответствуют экспериментальным и расчетным радиальным скоростям движения внешних стенок в тестах по взрыву цилиндрических образцов. В открытой литературе имеются также работы по калибровке моделей кинетики горения взрывчатых веществ [4, 5, 7, 10–12]. Однако в этом случае удобно использовать временные профили давления, которые в экспериментах снимаются с использованием специальных датчиков, помещенных внутри исследуемого образца. Математическая постановка задачи оптимизации при этом остается неизменной, в формуле (1) достаточно заменить скорость на давление.

В данной работе основное внимание уделяется калибровке материальных моделей, однако алгоритм, приведенный на рисунке 1, может быть использован в том числе и в задаче оптимизации инженерных конструкций. Для общности изложения следует указать, что такие работы проводились: например, в работах [3, 8] выполнялась оптимизация конструкций зарядов, формирующих кумулятивные струи и ударные ядра. В частном случае кумулятивных зарядов требуется максимизировать импульс струи, который и будет задавать вид целевой функции. Вектор искомых параметров \vec{X} представляет собой набор параметров, определяющих геометрию заряда.

Для гидродинамической расчетной части задачи оптимизации был использован код, основанный на методе сглаженных частиц SPH, использующий решение задачи Римана на контакте между парами SPH-частиц [16, 17]. Чтобы снизить вычислительные затраты на гидродинамические расчеты, проводилось моделирование в одномерной постановке. В случае моделирования тестов по взрыву цилиндрических образцов также удобно использовать одномерную постановку в полярных координатах.

3. МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ МОДЕЛИ УПРУГОПЛАСТИЧНОСТИ

Для многих инженерных задач, связанных с ударным импульсным воздействием на твердотельные металлические образцы, необходимо правильно воспроизводить упругопластическое поведение материалов. На сегодняшний день разработано множество феноменологических моделей, наиболее простой из которых является модель идеального упруго-пластического тела с постоянным пределом текучести. Более сложные модели могут учитывать эффект упрочнения металлов в результате пластического течения, влияние скорости деформации, а также термодинамического состояния на предел текучести. Не вдаваясь в детали различных моделей, рассмотрим наиболее часто используемую в инженерных приложениях прочностную модель Джонсона–Кука [18, 19]. Согласно этой модели, предел текучести можно выразить в виде следующей функциональной зависимости:

$$\sigma_Y = (A + B\epsilon_{pl}^N) \left(1 + C \ln \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0}\right) \left(1 - \left(\frac{T - T_r}{T_m - T_r}\right)^M\right) + DP, \quad (2)$$

где ϵ_{pl} — величина пластических деформаций, $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации, T — температура (T_r — референсная температура, как правило, равная комнатной; T_m — температура плавления), P — давление; параметры A , B , C , D , N , M — константы модели. В рамках модели Джонсона–Кука часть констант имеет физический смысл, и их оценку можно получить по результатам отдельных экспериментов. Такую оценку можно использовать в качестве нулевого приближения при решении задачи оптимизации.

Здесь для простоты будем полагать, что предел текучести не зависит от термодинамического состояния, что соответствует нулевым значениям констант D и M . Таким образом, мы ограничимся только двумя первыми слагаемыми в формуле (2). В этом смысле вектор искомых параметров \vec{X} определяется константами A , B , C и N , т.е. $\vec{X} = \{A, B, C, N\}$. В качестве примера рассмотрим алюминий марки 2139-T8 [20], механические свойства которого приведены в таблице 1. Подборка констант модели Джонсона–Кука для алюминия проводилась по восьми ударно-волновым экспериментам, в которых два образца из алюминия соударялись со скоростью от ~ 160 до ~ 1200 м/с. Продольный размер образцов при этом во всех экспериментах брался одинаковым: длина ударника составляла ~ 3 мм, длина мишени — ~ 6 мм. Задняя граница мишени была соединена с подложкой из фторида лития.

Таблица 1. Механические свойства алюминия. ρ_0 — начальная плотность, G — модуль сдвига, E — модуль Юнга, C_0 — скорость звука, s_a — параметр ударной адибаты вида $u_s = C_0 + s_a u_p$, где u_s — скорость ударной волны, u_p — скорость вещества, A , B , C , D , M , N — параметры модели Джонсона–Кука. Использовались следующие методы оптимизации из библиотеки [21]: `brute/dual annealing/Nelder-Mead/Powell`.

Параметры	Al [20]	Al(расчет)
ρ_0 , кг/м ³	2795 ± 2	2795
G , ГПа	27.2 ± 0.5	27
E , ГПа	73.1 ± 1.4	-
C_0 , км/с	5.26 ± 0.05	5.327
s_a	1.29	1.289
A , ГПа	0.43	0.498/0.415/0.475/0.473
B , ГПа	0.65	0.302/0.380/0.058/0.536
C	0	0.014/0.080/0.005/0.005
D	0	0
M	1	0
N	0	0

В таблице 1 приведены константы модели, взятые из работы [20] (центральная колонка), а также константы, полученные в результате решения задачи оптимизации (правая колонка). Полученные расчетные данные представлены для различных методов оптимизации (апробировались 4 различные модели).

На рисунке 2(а) представлено сравнение профилей скорости, полученных в гидродинамических расчетах с использованием констант модели Джонсона–Кука, подобранных путем решения задачи оптимизации, с экспериментальными профилями. В целом, получено хорошее согласие расчетных профилей с экспериментальными данными по всему набору экспериментов. На графике 2(б) представлено сравнение профилей скорости для двух наборов констант модели пластичности, полученных в результате решения задачи оптимизации двумя различными симплектическими методами [21]. Оба метода дают приблизительно одинаковые профили скорости, которые с хорошей точностью воспроизводят результаты эксперимента. Стоит, однако, отметить, что метод Powell [22] дает несколько более плавный переход от упругого предвестника к пластической волне, в сравнении с симплектическим методом Nelder–Mead [23], что лучше воспроизводит экспериментальный профиль. За переход между упругой и пластическими волнами отвечают константы модели B (константа, отвечающая за эффект упрочнения в результате возникновения пластических деформаций) и C (константа, отвечающая за влияние скорости деформации). Согласно результатам, полученным с использованием метода Powell, константа модели B будет больше, чем при использовании метода Nelder–Mead, что и приводит к более плавному переходу.

Из таблицы 1 можно отметить, что все апробированные модели оптимизации дают приблизительно одинаковые значения константы A , при этом наблюдается большой разброс по значениям констант B и C . Дело в том, что в рамках модели Джонсона–Кука оба чле-

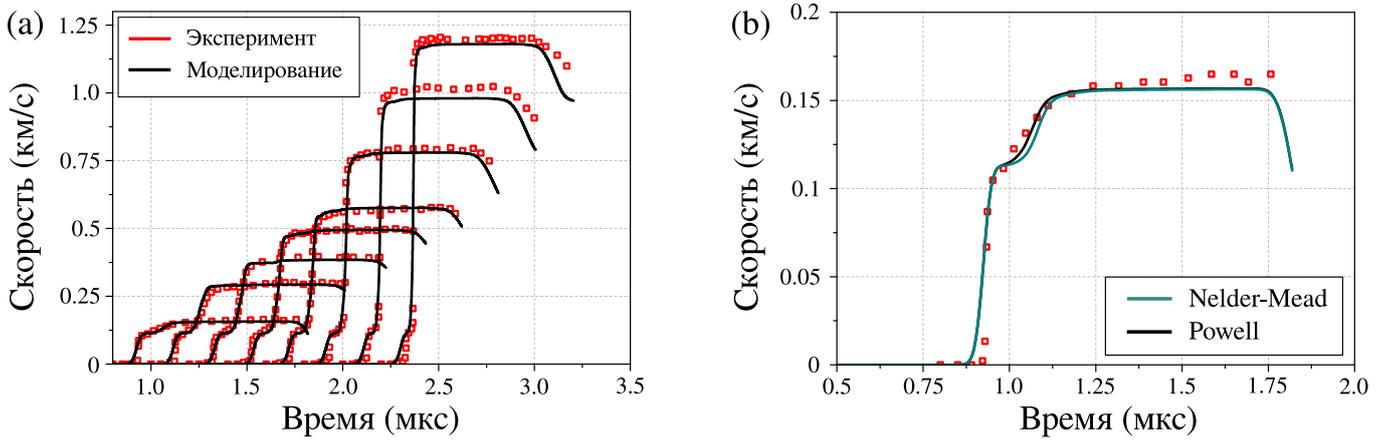


Рисунок 2. (а) Сравнение профилей скорости, полученных в гидродинамических расчетах с оптимизированными с помощью метода Powell константами модели Джонсона–Кука (черные линии), с экспериментальными профилями (красные маркеры). (б) Расчетные профили скорости для эксперимента с наименьшей амплитудой из представленных на рисунке (а) с константами моделей, полученными с использованием различных методов оптимизации.

на, содержащих константы B и C , сильно коррелируют, т.к. рост скорости деформации всегда сопровождается ростом пластических деформаций (в рамках единых ударно-волновых экспериментов). Поэтому, используя только ударно-волновые эксперименты, невозможно получить единственное оптимальное значение констант B и C : увеличение параметра B может компенсироваться увеличением параметра C , и наоборот. Таким образом, для подбора констант модели упруго-пластичности, необходимы дополнительные эксперименты, отличные от ударно-волновых. Такими экспериментами могут служить статические эксперименты по растяжению металлических стержней, в которых влияние скорости деформации нивелируется.

Помимо симплектических методов были апробированы также методы глобальной оптимизации: метод перебора (brute force), отжига (dual annealing) и др. Они дают результаты, аналогичные симплектическим методам, однако для рассмотренной задачи методы глобальной оптимизации (это касается, в первую очередь, метода грубой силы) требуют гораздо большего количества итераций для сходимости.

4. МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ МОДЕЛИ РАЗРУШЕНИЯ КЕРАМИК

Еще одним классом материальных моделей, часто используемых в инженерных расчетах, являются модели разрушения. Подобно моделям упруго-пластичности, они также производят корректировку тензора напряжений в соответствии с некоторым критерием (как правило, критерием Мизеса [24]), однако в отличие от выше рассмотренных моделей упруго-пластичности модели разрушения учитывают предысторию процесса нагружения. Одним из примеров таких моделей могут служить модели разрушения керамических материалов [25–28]. В этой главе за основу для исследования возьмем модифицированную модель Джонсона–Холмквиста–Бесселя (JHB) [28].

Основная идея этой модели состоит в том, что для материала в неразрушенном состоянии существует определенный предел прочности σ_i , ниже которого его поведение под воздействием ударной нагрузки можно

считать упругим. При достижении этого предела инициируется процесс разрушения, характеризующийся постепенной потерей прочности. При этом снижение прочности в предложенной модели лимитируется снизу величиной $\sigma_f < \sigma_i$, которая определяет прочность материала в полностью разрушенном состоянии. Переход материала под воздействием ударного нагружения от неразрушенного состояния к полностью разрушенному осуществляется путем введения модельного параметра D , изменяющегося в диапазоне от 0 до 1 и определяющего кинетику разрушения. Подробное описание модифицированной модели JHB, а также пошаговый алгоритм ее реализации приведены в работе [28].

Модель является многопараметрической: из таблицы 2 можно видеть, что общее количество параметров порядка десяти. Не вдаваясь в детали, будем проводить оптимизацию только по трем из них $\{\sigma_i^{\max}, \sigma_f^{\max}, \beta\}$, поскольку, как показал предыдущий опыт исследования данной модели, чувствительность модели к изменению этих констант наиболее заметна. В качестве исследуемого материала рассмотрим карбид кремния. Аналогично модели упруго-пластичности, оптимизацию параметров модели разрушения будем проводить по ударно-волновым экспериментам, результаты которых представлены в работе [29]. В этих экспериментах ударник из карбида кремния или другого материала с хорошо известными механическими параметрами разгоняется с использованием газовой пушки до скоростей 0.6–6.5 км/с. В качестве ударника в рассмотренных экспериментах использовались карбид кремния (SiC), фторид лития (LiF), тантал (Ta), пластик (TPX), медь (Cu). В работе [29] проводились также эксперименты с догрузкой, в которых ударник представляет собой склеенные друг с другом образцы из мягкого и жесткого материалов. Геометрические размеры ударника и мишени также изменялись от эксперимента к эксперименту. В качестве мишени рассматривались образцы из нескольких типов карбида кремния, технология производства, а также микроскопическая структура которых несколько отличаются. Механические свойства карбида кремния (плотность, модули сжатия, сдвига и т.д.), использованные в расчетах, задавались одинаковыми для всех типов карбида кремния, они приведены в таблице 2.

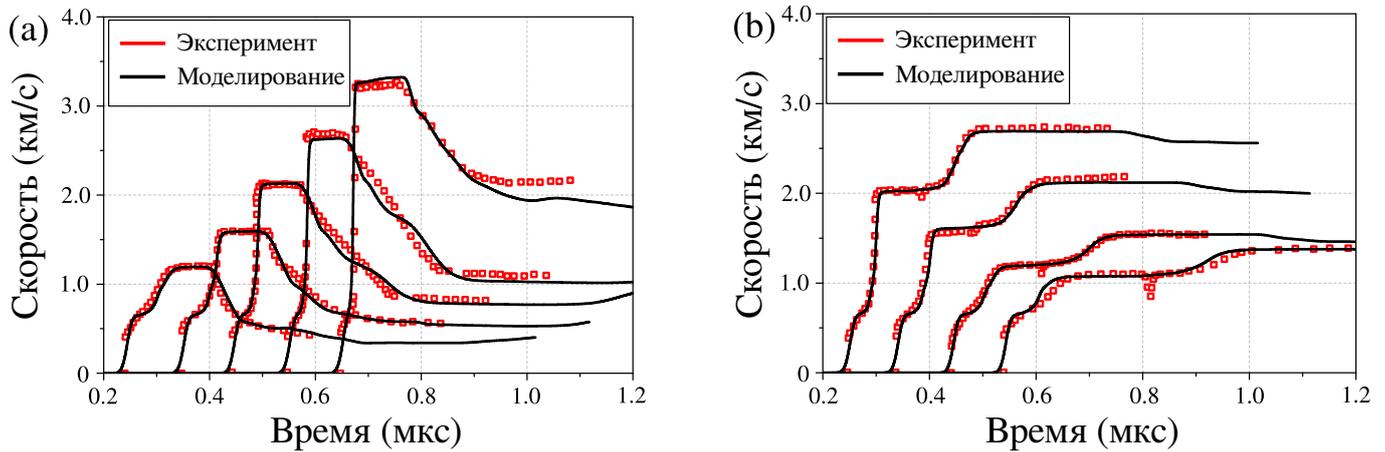


Рисунок 3. (а) Профили скорости в ударно-волновых экспериментах с разгрузкой, (б) профили скорости в ударно-волновых экспериментах с догрузкой. Черные кривые — расчетные профили, красные маркеры — результаты экспериментов.

Таблица 2. Модельные параметры SiC, AlN и B₄C. Здесь ρ_0 — нормальная плотность, G — модуль сдвига, C_0 — скорость звука, σ_i^0 , σ_i^{\max} , P_i — параметры кривой неразрушенного материала, σ_f^0 , σ_f^{\max} , P_f — параметры кривой разрушенного материала, T — откольная прочность, C — коэффициент упрочнения, K_1 — модуль объемного сжатия, K_2 и K_3 — вспомогательные модули, P_{PT}^{12} — давление прямого фазового перехода, P_{PT}^{21} — давление обратного фазового перехода, $\mu_{12} = \rho_{12}/\rho_0 - 1$ — объемная деформация фазового перехода.

Параметры	SiC	AlN	B ₄ C
ρ_0 , кг/м ³	3150	3250	2550
G , ГПа	182.9	130.0	216.0
C_0 , км/с	8.48	7.87	10.0
σ_i^0 , ГПа	4.92	2.1	10.0
σ_i^{\max} , ГПа	13.89/13.83	5.22	14.76
P_i , ГПа	1.5	0.5	6.0
σ_f^0 , ГПа	4.95/4.865	1.5	4.065
σ_f^{\max} , ГПа	9.9/9.73	3.0	8.13
P_f , ГПа	3.0	1.5	6.0
T , ГПа	0.75	0.45	0.27
C	0.009	0.013	0.01
β	0.98/0.98	1.0	0.38
K_1 , ГПа	226.5	201.5	-
K_2 , ГПа	361.0	260.0	-
K_3 , ГПа	0.0	0.0	-
P_{PT}^{12} , ГПа	100.0	19.0	-
P_{PT}^{21} , ГПа	35.0	0.0	-
μ_{12}	0.2	0.218	-

На рисунке 3 представлено сравнение профилей скорости, полученных в расчетах с оптимальными параметрами модели (черные кривые) и в экспериментах (красные маркеры). Левый график на рисунке 3 демонстрирует результаты расчета экспериментов с разгрузкой, правый график — результаты моделирования ударно-волновых экспериментов с догрузкой. В целом, получено очень хорошее совпадение

результатов моделирования с экспериментальными данными.

Как и в случае с моделью Джонсона–Кука, описанной выше, для оптимизации констант модели ЖНВ апробировались различные методы оптимизации. Однако в рассматриваемом случае значение оптимальных параметров, полученных с использованием различных подходов с хорошей точностью совпадают, см. таблицу 2, что неудивительно, поскольку все аргументы задачи оптимизации можно считать независимыми [25–28]. Таким образом, следует отметить, что для оптимизации констант модели разрушения керамик ЖНВ достаточно результатов ударно-волновых экспериментов, указанных выше.

5. МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ МОДЕЛИ ОТКОЛА

В большинстве инженерных задач, связанных с ударно-волновым воздействием ключевую роль играет также процесс откола, который происходит в результате возникновения больших растягивающих напряжений внутри материала. Традиционно откольное разрушение рассматривается в твердых телах. Однако в случае сверхвысоких ударных нагрузок сильное сжатие материала может приводить к сильному нагреву материала и, как следствие, к изменению его фазового состояния, расплавлению. Откол в жидких материалах принято называть кавитацией, однако вне зависимости от агрегатного состояния природа этих явлений одинакова.

В последние несколько десятилетий процесс динамического откола в твердых материалах исследовался достаточно широко как экспериментально [30–35], так и теоретически [30, 36–43]. При этом, как правило, для исследования откола, как и в предыдущих случаях, используются ударно-волновые эксперименты (нередко в качестве нагружения используется также детонационная волна от взрывчатого вещества). Здесь, в отличие от моделей пластичности и разрушения, рассмотренных выше, ключевую роль при анализе модели откола играет волна разгрузки, в частности, характер снижения скорости до момента первой регистрации откольного импульса, доходящего до задней границы мишени.

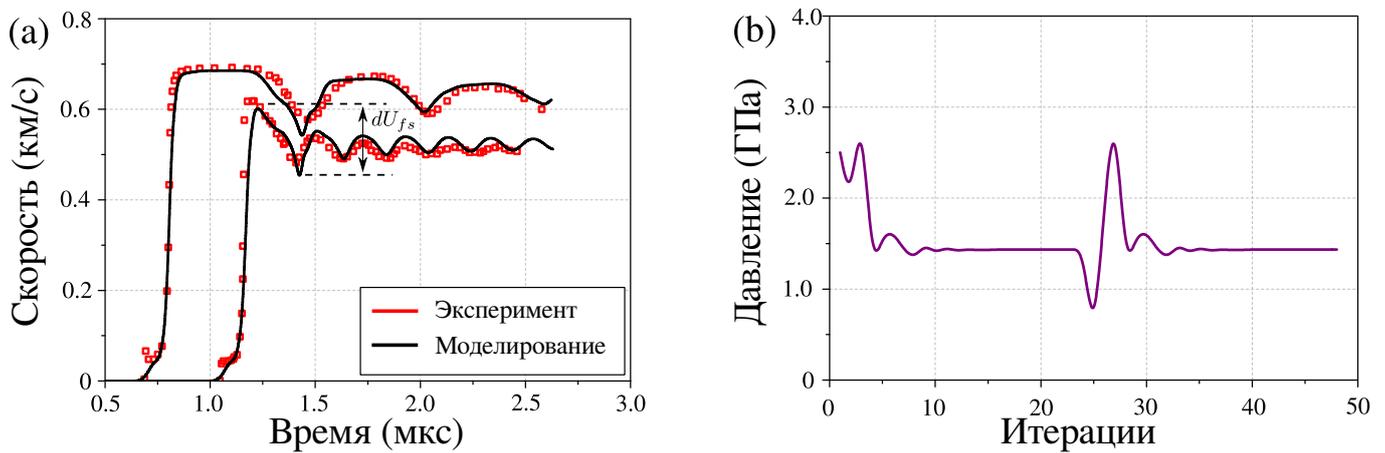


Рисунок 4. (а) Профили скорости на свободной границе мишени в ударно-волновых экспериментах: черные кривые относятся к результатам моделирования, красные маркеры — к экспериментальным данным. (б) Сходимость оптимизационной задачи на поиск откольной прочности алюминия методом Powell.

Причем наиболее информативным является скачок скорости в первичной волне разгрузки, обозначенный dU_{fs} на рисунке 4 (для деталей см. работу [30]).

В общем случае откольная прочность материала может зависеть от термодинамического состояния вещества, его микроструктуры, динамики нагружения и т.д. Однако для иллюстрации метода оптимизации, применительно к откольным процессам, ниже рассмотрена наиболее простая модель, в которой откольная прочность является постоянной величиной, а сам процесс откола не является динамическим (т.е. не зависит от кинетики — зарождения пор, их роста и коагуляции) и происходит мгновенно. В качестве тестировочного набора для определения откольной прочности использованы два ударно-волновых эксперимента по соударению образцов из алюминия. В экспериментах варьировался продольный размер ударника, а также скорость соударения. Механические параметры для алюминия, которые использованы в расчетах, близки к тем, что представлены в таблице 1.

На рисунке 4(а) представлены профили скорости, полученные в расчетах с оптимизированной откольной прочностью алюминия (черные кривые), и их сравнение с экспериментальными профилями (красные маркеры). Видно, что получено достаточно хорошее совпадение с экспериментом как по профилям, в целом, так и по скачку скорости dU_{fs} в первичной волне разгрузки, в частности, что должно указывать на правильное воспроизведение откольной прочности алюминия. Согласно проведенным расчетам откольная прочность алюминия в рассмотренных экспериментах составляет 1.43 ГПа.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлен общий алгоритм определения материальных констант на основании прямого численного моделирования ударно-волновых экспериментов. За счет оптимизации параметров модели с помощью серии гидродинамических расчетов можно добиться высокой точности согласия экспериментальных и расчетных данных. Для относительно простых материалов такие модели (как правило феноменологические) определяются небольшим количеством независимых па-

раметров, и такой подход при качественной калибровке демонстрирует, в целом, очень хорошие результаты.

Показано, что машинное обучение параметров модели Джонсона–Кука позволяет достоверно описать упругий предвестник в ряде экспериментов с алюминием. Аналогичный подход для керамики позволяет достоверно воспроизвести фронт упругой волны и волны разрушения. Кроме того, показано, что калибровка откольной прочности также может быть произведена с помощью представленного алгоритма.

Для ряда более сложных материалов количество параметров, определяющих их поведение при интенсивных динамических нагрузках, может быть очень большим (более того, эти параметры могут быть связаны нелинейно), и поэтому с фундаментальной точки зрения сложность реализации модели на текущий момент времени может быть непреодолима. При этом упрощения, которые, как правило, делаются при разработке феноменологических моделей могут не давать приемлемой для инженерных расчетов точности. К таким более комплексным моделям можно отнести модели композитных материалов, геологических пород, сложных промышленных сплавов и многое другое. Имеются основания полагать, что для повышения точности расчетов феноменологические модели материалов можно заменить искусственными нейросетями, обученными на некотором наборе данных, экспериментальном и/или расчетном, поскольку нейронные сети обладают для этого достаточной гибкостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karniadakis G E, Kevrekidis I G, Lu L, Perdikaris P, Wang S and Yang L 2021 *Nature Reviews Physics* **3** 422–440
2. Fortov V E 2009 *Physics Uspekhi* **52** 615–647
3. Baker E L 1992 *Modeling and optimization of shaped charge liner collapse and jet formation* Ph.D. thesis Washington State University
4. Baker E, Schimmel B and Grantham W 1996 Numerical optimization of ignition and growth reactive flow modeling for pax2a *AIP Conference Proceedings* vol 370 pp 409–412
5. Murphy M, Simpson R, Urtiew P, Souers P, Garcia F and Garza R 1996 Reactive flow model development for pbxw-126 using modern nonlinear optimization methods *AIP*

- Conference Proceedings* vol 370 pp 417–420
6. Murphy M J 1996 Utility of coupling nonlinear optimization methods with numerical modeling software *Preprint* (Lawrence Livermore National Lab., CA (United States))
 7. Schimel B D, Baker E L and Grantham W J 1997 *Journal of Energetic Materials* **15** 289–311
 8. Gardner D R and Vaughan C T 1999 The optimization of a shaped-charge design using parallel computers *Preprint* (Sandia National Labs., Albuquerque, NM (US); Sandia National Labs...)
 9. Amarchinta H K, Grandhi R V, Clauer A H, Langer K and Stargel D S 2010 *Journal of Materials Processing Technology* **210** 1997–2006
 10. Baranda Ribeiro J, Mendes R and Silva C 2010 *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **35** 292–299
 11. Walls K, Littlefield D, Dorgan R and Lambert D 2013 *Procedia Engineering* **58** 279–288
 12. Gambino J R, Tarver C M and Springer H K 2018 *Journal of Applied Physics* **124** 195901
 13. Kapila A K, Schwendeman D W, Bdzil J B and Henshaw W D 2007 *Combustion Theory and Modelling* **11** 781–822
 14. Ahrens T J, Gust W and Royce E 1968 *Journal of Applied Physics* **39** 4610–4616
 15. Barker L and Hollenbach R 1972 *Journal of Applied Physics* **43** 4669–4675
 16. Parshikov A N and Medin S A 2002 *Journal of Computational Physics* **180** 358 – 382
 17. Egorova M S, Dyachkov S A, Parshikov A N and Zhakhovsky V V 2019 *Computer Physics Communications* **234** 112–125
 18. Johnson G R and Cook W H 1983 *Proceedings of the seventh international symposium on ballistics, Hague, Netherlands* 541–547
 19. Johnson G R and Cook W H 1985 *Engineering Fracture Mechanics* **21** 31–48
 20. Casem D T and Dandekar D P 2012 *Journal of Applied Physics* **111** 063508
 21. SciPy <https://scipy.org>
 22. Powell M J D 1964 *The Computer Journal* **7** 155–162
 23. Nelder J A and Mead R 1965 *The Computer Journal* **7** 308–313
 24. von Mises R 1913 *Mathematisch-Physikalische Klasse* **1** 582–592
 25. Johnson G R and Holmquist T J 1999 *Journal of Applied Physics* **85** 8060–8073
 26. Johnson G R, Holmquist T J and Beissel S R 2003 *Journal of applied physics* **94** 1639–1646
 27. Holmquist T J and Johnson G R 2005 *Journal of applied physics* **97** 093502
 28. Dyachkov S, Parshikov A, Egorova M, Grigoryev S Y, Zhakhovsky V and Medin S 2017 *Journal of Applied Physics* **124** 085902
 29. Vogler T, Reinhart W, Chhabildas L and Dandekar D 2006 *Journal of applied physics* **99** 023512
 30. Antoun T 2003 *Spall fracture* (Springer Science & Business Media)
 31. Chen X, Asay J, Dwivedi S and Field D 2006 *Journal of applied physics* **99** 023528
 32. Holtkamp D, Clark D, Ferm E, Gallegos R, Hammon D, Hemsing W, Hogan G, Holmes V, King N, Liljestr and R *et al* 2004 A survey of high explosive-induced damage and spall in selected metals using proton radiography *AIP Conference Proceedings* vol 706 pp 477–482
 33. De Ress equier T, Signor L, Dragon A, Boustie M, Roy G and Llorca F 2007 *Journal of applied physics* **101** 013506
 34. De Resseguier T, Signor L, Dragon A and Roy G 2010 *International Journal of Fracture* **163** 109–119
 35. Signor L, de Ress equier T, Dragon A, Roy G, Fanget A and Faessel M 2010 *International Journal of Impact Engineering* **37** 887–900
 36. Grady D 1988 *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **36** 353–384
 37. Dongare A M, Rajendran A M, LaMattina B, Zikry M A and Brenner D W 2009 *Physical Review B* **80** 104108
 38. Dongare A M, Rajendran A M, LaMattina B, Zikry M A and Brenner D W 2010 *Journal of Applied Physics* **108** 113518
 39. Luo S N, An Q, Germann T C and Han L B 2009 *Journal of Applied Physics* **106** 013502
 40. Luo S N, Germann T C and Tonks D L 2009 *Journal of Applied Physics* **106** 123518
 41. Kuksin A Y, Norman G, Pisarev V, Stegailov V and Yanilkin A 2010 *Physical Review B* **82** 174101
 42. Xiang M, Hu H and Chen J 2013 *Journal of Applied Physics* **113** 144312
 43. Cai Y, Wu H and Luo S 2017 *Journal of Applied Physics* **121** 105901

Первопринципное исследование термодинамических и механических свойств β -SiC

М. Е. Поварницын и Д. В. Минаков

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

E-mail: minakovd@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 5 декабря 2022 г.

Аннотация. В настоящей работе изучаются термодинамические и упругие свойства кубической фазы карбида кремния с помощью первопринципного метода функционала электронной плотности и квазигармонического приближения. Представлены результаты расчетов теплоемкости, коэффициентов теплового расширения, Пуассона, модулей всестороннего сжатия, сдвига и Юнга в диапазоне температур от 0 до 1500 К. Выполнено сравнение с имеющимися экспериментальными данными. <https://doi.org/10.33849/2022108>

1. ВВЕДЕНИЕ

Карбид кремния (SiC) представляет собой ковалентное соединение с низкой плотностью (3.2 г/см^3), высокой прочностью, хорошей термической стабильностью, химической инертностью до очень высоких температур и высокой теоретической теплопроводностью ($490 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$) [1–3]. Стехиометрический кристаллический SiC демонстрирует уникальную и исключительную стабильность в условиях ионизирующего излучения и низкий уровень радиационно-индуцированных дефектов.

Хотя монолитный SiC является хрупкой керамикой, волокна на основе SiC, обладающие высокой прочностью на разрыв, высоким модулем упругости и хорошей термической стабильностью, являются одним из наиболее перспективных кандидатов для армирования керамических матричных композитов. Композиты, которые состоят из керамических волокон SiC армированных волокнами SiC-матрицы (так называемые SiC/SiC, SiC_f/SiC или SiC_f/SiC_m композиты), обеспечивают повышенную надежность с предсказуемыми механическими свойствами и значительно повышенной устойчивостью к повреждениям в дополнение к вышеупомянутым преимуществам, присущим SiC [4]. Такие композиционные материалы на основе карбида кремния являются одними из наиболее перспективных конструкционных материалов оболочек тепловыделяющих элементов для реакторов типа ВВЭР с точки зрения механических и нейтронно-физических характеристик.

Карбид кремния существует в виде двух модификаций: кубической β -SiC и гексагональной α -SiC. В модификации α -SiC объединяется большое число сходных по строению структурных форм — политипов. На текущий момент известно более 200 политипов SiC. В свою очередь β -фаза SiC представляет собой структуру цинковой обманки с кубической пространственной группой симметрии F-43m. Структура трехмерная: Si⁴⁺ связан с четырьмя эквивалентными атомами C⁴⁻ с образованием тетраэдров SiC₄ с общими углами. Все длины связей Si–C составляют 1.90 \AA . C⁴⁻ связан с четырьмя эквивалентными атомами Si⁴⁺ с образованием тетраэдров CSi₄ с общими углами. На рисунке 1 показана кристаллическая структура бета фазы карбида кремния.

В данной работе с помощью первопринципного подхода выполнено исследование термодинамических и механических свойств кубической фазы SiC, преимуще-

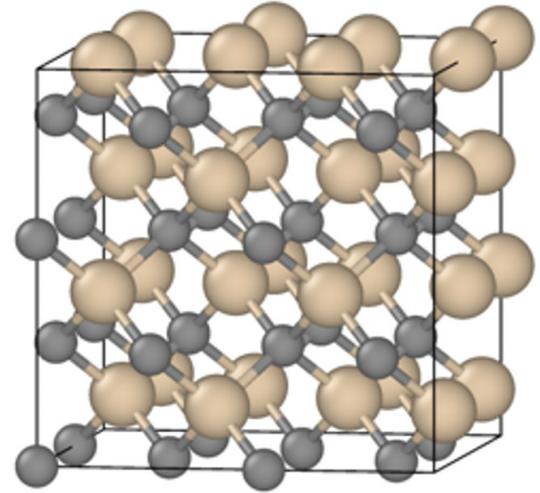


Рисунок 1. Кристаллическая структура элементарной ячейки β -SiC. Атомы углерода показаны серыми шариками, атомы кремния — бежевыми.

ственно составляющей создаваемые композитные материалы SiC/SiC.

2. МЕТОД И ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для описания зависимости термодинамических свойств кристалла от температуры использовалось квазигармоническое приближение (КГП). Для расчета уравнения состояния вещества необходимо знать свободную энергию Гельмгольца, которая в рамках квазигармонического приближения может быть представлена как

$$F(V, T) = U_0(V) + F_{ph}(V, T), \quad (1)$$

где энергия основного состояния U_0 вычисляется с помощью метода функционала плотности, а свободная энергия колебаний F_{ph} вычисляется следующим образом:

$$F_{ph}(V, T) = k_B T \sum_{\mathbf{q}, \nu} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, \nu}(V)}{2k_B T} \right) \right], \quad (2)$$

где суммирование ведется по фоновым модам, определяемым волновыми векторами \mathbf{q} в первой зоне Бриллюэна и индексами мод ν ; $\omega_{\mathbf{q},\nu}(V)$ указывает фоновые частоты, рассчитанные для заданного объема V ; k_B — постоянная Больцмана; \hbar — постоянная Планка; T — абсолютная температура. Роль конечной электронной температуры не учитывалась в силу ее малого вклада для исследуемого материала.

Фоновые дисперсионные соотношения рассчитываются в работе с использованием теории возмущения функционала плотности (DFPT) [5] в плоско-волновом базисе, реализованном в пакете Quantum ESPRESSO [6, 7]. Для расчета обменно-корреляционного функционала была использована аппроксимация локальной плотности (LDA) [8]. Для ускорения расчетов были использованы псевдопотенциалы Si.pz-n-kjraw_psl.0.1.UPF и C.pz-n-kjraw_psl.0.1.UPF из библиотеки Quantum ESPRESSO. Параметры расчета были выбраны так, чтобы все исследуемые свойства, в частности фоновые спектры, хорошо сходились. Ограничение кинетической энергии было установлено на уровне 50 Ry, в то время как ограничение плотности заряда было установлено на уровне 200 Ry. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сеток Монкхорста–Пака $15 \times 15 \times 10$ (или $6 \times 6 \times 4$ и интерполяции Фурье).

Первые производные свободной энергии Гельмгольца по деформации определяют напряжение, действующее на твердое тело. Это позволяет получить уравнения состояния, которые связывают деформацию, напряжение и температуру. Исследуя деформацию, при которой напряжение равно нулю, мы определяем равновесную геометрию твердого тела при заданной температуре как минимум свободной энергии Гельмгольца. Пользуясь этой информацией, мы можем определить тепловое расширение твердого тела. Вторые производные свободной энергии Гельмгольца по деформации, вычисленные в равновесной геометрии, дают изотермические упругие постоянные C_{ijkl}^T при данной температуре и нулевом давлении:

$$C_{ijkl}^T = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right)_{\epsilon=0}, \quad (3)$$

где Ω — объем элементарной ячейки, ϵ_{ij} — деформация, а индексы i, j задают направление в декартовых координатах. Для восстановления зависимости упругих констант (УК) от температуры выполняется последовательность расчетов в КГП для нескольких геометрий, интерполируя УК при каждой температуре к состоянию с минимумом свободной энергии Гельмгольца. Сначала для каждого типа деформации свободная энергия Гельмгольца аппроксимируется полиномом на сетке постоянных решетки и значений деформации, а затем вычисляются УК как вторые производные свободной энергии Гельмгольца по деформации при зависящей от температуры постоянной решетки. Эта процедура реализована в пакете thermo_pw, интегрированном в Quantum ESPRESSO, и использовалась при нахождении упругих свойств карбида кремния.

После определения УК можно вычислить модули всестороннего сжатия B , сдвига G и Юнга E , а также

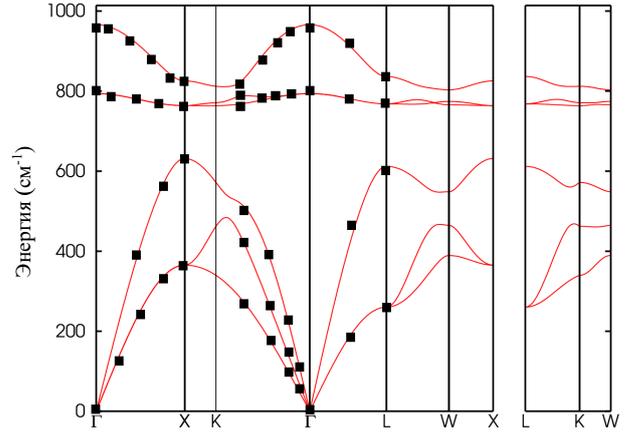


Рисунок 2. Колебательные спектры β -SiC. Красные кривые — результаты первопринципных расчетов, черные маркеры — данные эксперимента [9]. Точки по оси абсцисс соответствуют точкам симметрии в обратном пространстве β -SiC.

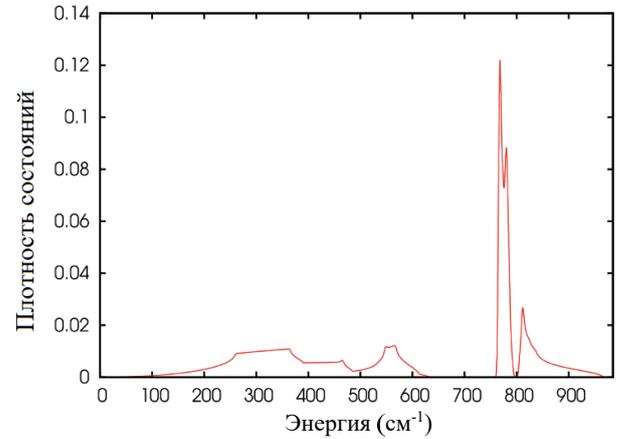


Рисунок 3. Фоновая плотность состояний β -SiC.

коэффициент Пуассона ν . Согласно определению Фойгта, модули сжатия и сдвига имеют вид:

$$9B_V = C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}), \quad (4a)$$

$$15G_V = C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}), \quad (4b)$$

где индексы УК записаны в нотации Фойгта. В то же время согласно определению Ройса:

$$B_R^{-1} = S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}), \quad (5a)$$

$$G_R^{-1} = 4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}), \quad (5b)$$

где тензор $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$.

Эти выражения задают верхнюю и нижнюю границы для модулей сжатия и сдвига, соответственно, а результирующие значения модулей сжатия и сдвига находятся как арифметическое среднее [10]:

$$B = (B_V + B_R)/2, \quad (6a)$$

$$G = (G_V + G_R)/2. \quad (6b)$$

Модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν рассчитываются из следующих соотношений:

$$E = 9BG/(3B + G), \quad (7a)$$

$$\nu = (3B - 2G)/(6B + 2G). \quad (7b)$$

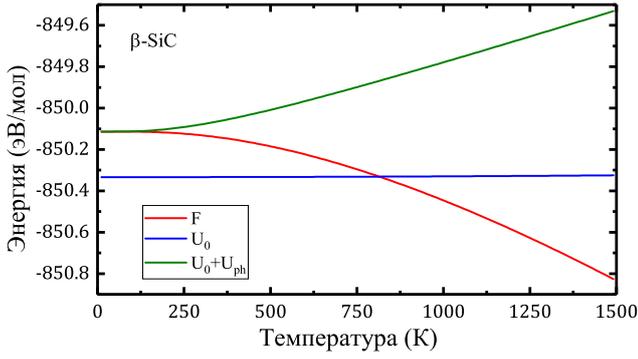


Рисунок 4. Зависимость свободной энергии Гельмгольца от температуры (красная кривая). Также показаны зависимость внутренней энергии от температуры (зеленая кривая) и вклад энергии основного состояния (синяя кривая).

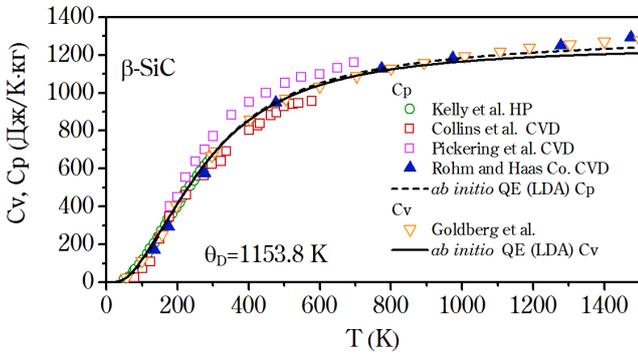


Рисунок 5. Изохорическая и изобарическая теплоемкости. Результаты расчетов для β -SiC в диапазоне от 0 до 1500 К (сплошная и штриховая линии) и сравнение с экспериментальными данными [11–14] (маркеры).

Для вычисления изохорической теплоемкости в рамках КГП используется следующее выражение:

$$C_V = k_B \sum_{\mathbf{q}, \nu} \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, \nu}}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega_{\mathbf{q}, \nu} / k_B T)}{[\exp(\hbar \omega_{\mathbf{q}, \nu} / k_B T) - 1]^2}. \quad (8)$$

Разница между изобарической и изохорической теплоемкостями определяется выражением:

$$C_P - C_V = TV\beta^2 B^T, \quad (9)$$

где B^T — изотермический модуль сжатия, а $\beta = 3\alpha$ — коэффициент объемного расширения, который выражается через коэффициент линейного теплового расширения:

$$\alpha = \frac{1}{a(T)} \frac{da(T)}{dT}, \quad (10)$$

где $a(T)$ — зависящая от температуры постоянная кубической решетки.

Полученные выражения позволяют найти основные термомеханические характеристики исследуемого вещества.

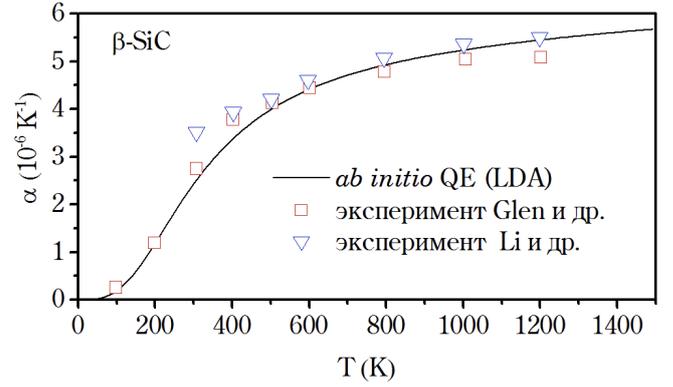


Рисунок 6. Зависимость коэффициента линейного расширения от температуры. Результаты расчета (черная кривая) для β -SiC в диапазоне от 0 до 1500 К и сравнение с экспериментальными данными [15, 16] (маркеры).

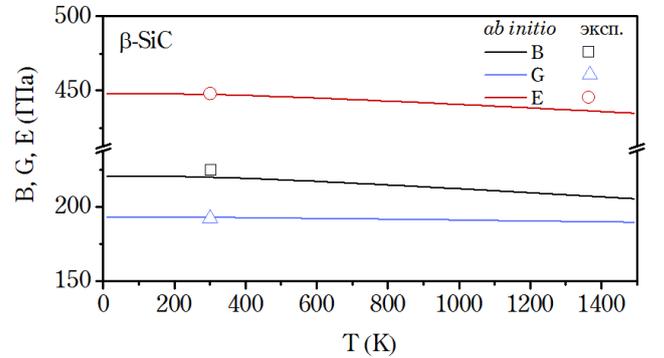


Рисунок 7. Зависимость модуля всестороннего сжатия B , модуля сдвига G и модуля Юнга E от температуры. Данные расчета для β -SiC в диапазоне от 0 до 1500 К, модуль сжатия (черная кривая), модуль сдвига (синяя кривая), модуль Юнга (красная кривая) и экспериментальные данные при нормальных условиях [1].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Используя метод функционала плотности и теорию возмущений, была рассчитана фоновая зонная структура вдоль основных направлений симметрии и соответствующая ей фоновая плотность состояний, показанные на рисунках 2 и 3. На рисунке 2 видны низкочастотные (акустические) и высокочастотные (оптические) ветви фоновонного спектра колебаний. Результаты моделирования сравниваются с экспериментальными данными [9]. Хорошо видно, что наш расчет с высокой точностью описывает результаты измерений во всем исследованном диапазоне частот. Высокий пик на плотности состояний в правой части рисунка 3 соответствует оптическим колебаниям. Хорошо заметно наличие энергетической щели между акустическими и оптическими колебаниями, в которой плотность фоновонных состояний равна нулю. Рассчитанные колебательные спектры используются для расчетов термодинамических и механических свойств SiC, обсуждаемых далее.

На рисунке 4 показана зависимость свободной энергии Гельмгольца от температуры, рассчитанная по формулам (1)–(2). Можно заметить, что энергия основного состояния $U_0(V)$ меняется незначительно в указанном

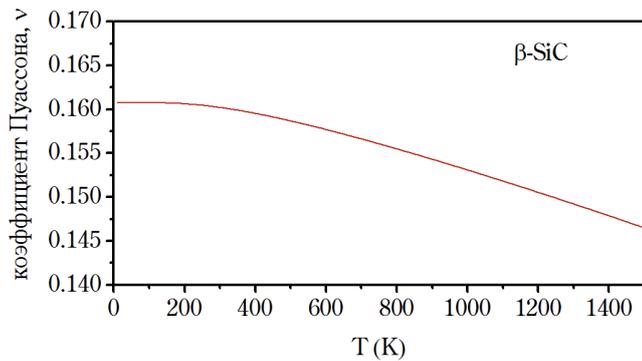


Рисунок 8. Расчетная температурная зависимость коэффициента Пуассона для β -SiC в диапазоне от 0 до 1500 К.

диапазоне температур в силу малого изменения объема. Таким образом, основной вклад в изменение энергии с ростом температуры дают фононы. При этом энергия нулевых колебаний в расчете на одну молекулу равна 0.22 эВ.

На рисунке 5 представлена рассчитанная зависимость изохорической и изобарической теплоемкости от температуры, и проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными [11–14]. Видно, что данные расчета и эксперименты находятся в превосходном согласии, что позволяет опираться на результаты расчетов в той области параметров, где данные экспериментов противоречивы или отсутствуют.

На рисунке 6 показано сравнение результатов моделирования коэффициента теплового расширения с данными экспериментов [15, 16], демонстрирующее хорошее совпадение, включая область низких температур, где важны квантовые эффекты.

На рисунке 7 показаны зависимости модулей всестороннего сжатия, сдвига и Юнга от температуры. Видно, что с ростом температуры происходит монотонное снижение значений модулей, но это изменение в рассмотренном диапазоне температур не превышает 10% от нормальных значений. На рисунке 8 показана расчетная зависимость коэффициента Пуассона от температуры.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе выполнены первопринципные расчеты изохорной и изобарной теплоемкости, коэффициента линейного теплового расширения, коэффициента Пуассона, а также модулей всестороннего сжатия, сдвига и Юнга β -SiC в диапазоне температур от 0 до

1500 К. При этом для расчета температурной зависимости упругих свойств использовался подход, основанный на квазигармоническом приближении, в рамках которого упругие константы рассчитывались из вторых производных свободной энергии Гельмгольца относительно деформации. Установлено, что результаты первопринципного моделирования находятся в превосходном согласии с имеющимися экспериментальными данными.

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты, представленные в данной работе, были получены с использованием оборудования ЦКП “Суперкомпьютерный Центр ОИВТ РАН”, ЦКП “Дальневосточный вычислительный ресурс” ИАПУ ДВО РАН и ЦКП МСЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Snead L L, Nozawa T, Katoh Y, Byun T S, Kondo S and Petti D A 2007 *J. Nucl. Mater.* **371** 329–377
2. Iveković A, Novak S, Dražić G, Blagoeva D and de Vicente S G 2013 *J. Eur. Ceram. Soc.* **33** 1577–1589
3. Li M, Zhou X, Yang H, Du S and Huang Q 2018 *Scr. Mater.* **143** 149–153
4. Katoh Y, Ozawa K, Shih C, Nozawa T, Shinavski R J, Hasegawa A and Snead L L 2014 *J. Nucl. Mater.* **448** 448–476
5. Baroni S, De Gironcoli S, Dal Corso A and Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
6. Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M, Dabo I et al 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502
7. Giannozzi P, Andreussi O, Brumme T, Bunau O, Nardelli M B, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Cococcioni M et al 2017 *J. Phys.: Condens. Matter* **29** 465901
8. Perdew J P and Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
9. Serrano J, Stremper J, Cardona M, Schwoerer-Böhning M, Requardt H, Lorenzen M, Stojetz B, Pavone P and Choyke W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4360–4362
10. Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A* **65** 349
11. Kelley K K 1941 *J. Am. Chem. Soc.* **63** 1137–1139
12. Collins A K, Pickering M A and Taylor R L 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 6510–6512
13. Pickering M A, Taylor R L, Keeley J T and Graves G A 1990 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **291** 95–100
14. Levinshtein M E, Rumyantsev S L and Shur M S 2001 *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* (John Wiley & Sons)
15. Slack G A and Bartram S 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 89–98
16. Li Z and Bradt R C 1987 Thermal Expansion and Elastic Anisotropies of SiC as Related to Polytype Structure *Silicon Carbide Symposium*

Использование языка программирования Julia для расчета равновесного состава многокомпонентной газофазной системы

Г. В. Белов¹, Н. М. Аристова¹ и М. А. Мальцев^{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: daerus21@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 5 декабря 2022 г.

Аннотация. Представлены метод, алгоритм и текст программы расчета равновесного состава многокомпонентной газофазной системы на языке Julia. Приведены примеры использования программы. <https://doi.org/10.33849/2022109>

1. ВВЕДЕНИЕ

Задача расчета равновесного состава химически реагирующих термодинамических систем давно привлекает внимание многих исследователей, поскольку имеет существенное прикладное значение [1–3]. Первые алгоритмы решения этой задачи, ориентированные на применение компьютеров, были предложены еще в 50-е годы прошлого века [4, 5]. С обзором основных методов расчета равновесия в гомогенных термодинамических системах можно ознакомиться по монографиям [6, 7]. В настоящей работе приведен модифицированный алгоритм расчета равновесия в многокомпонентной гомогенной термодинамической системе, разработанный Б.Г. Трусовым [8], и его программная реализация на языке программирования Julia [9]. Он предоставляет широкие возможности использования готовых библиотек, в которых реализованы численные методы вычислений. Мы выбрали Julia для реализации алгоритма, поскольку это высокоэффективный свободный язык программирования, ориентированный на решение научно-технических проблем [10]. При реализации алгоритма были использованы материалы приложения к учебнику по линейной алгебре [11]. В монографии [12] приводится текст программы расчета равновесия многокомпонентной гетерогенной системы на языке Фортран, однако он достаточно сложен для понимания. Поэтому в данной работе приводится существенно упрощенная версия программы, которую несложно изучить и модифицировать при необходимости.

Статья построена следующим образом. Приводится описание метода и алгоритма расчета равновесного состава, описание вызова функции расчета равновесия `MinPV`, рассказано о том, как можно подготовить исходные данные для расчета равновесия.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим термодинамическую систему, образованную смесью идеальных газов. Равновесным принято называть состояние термодинамической системы, характеризующееся неизменностью параметров во времени и отсутствием потоков при неизменных внешних условиях. Можно считать, что равновесие — это предельное состояние, к которому стремится термодинамическая система, изолированная от внешних воздействий. Условие изолированности в данном случае означает, что скорость релаксационных процессов внутри систе-

мы больше скорости изменения параметров на ее границах. В свою очередь, в состоянии равновесия энтропия изолированной системы максимальна. Таким образом, решение задачи расчета равновесного состава предполагает необходимость определения координат условного максимума энтропии

$$S(U, V, \vec{n}) \rightarrow \max \quad (1)$$

при выполнении условий постоянства внутренней энергии и объема, баланса массы, а также неотрицательности чисел молей веществ

$$U = \text{const}, \quad V = \text{const}, \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, m,$$

$$n_i \geq 0, \quad i = 1, 2, \dots, k,$$

где k — число веществ в системе, m — число химических элементов в системе, a_{ji} — количество атомов элемента j в молекуле вещества i , b_j — содержание элемента j в системе.

Для определения координат условного максимума энтропии будем использовать метод неопределенных множителей Лагранжа. Запишем функцию Лагранжа в следующем виде

$$\Lambda = S + \sum_{j=1}^m \lambda_j \left(\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i - b_j \right). \quad (3)$$

Координаты условного максимума энтропии определяются следующей системой уравнений

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_{j \neq i}} + \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, m. \quad (5)$$

Из фундаментального уравнения Гиббса

$$TdS = dU + pdV - \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (6)$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_{j \neq i}} = -\frac{\mu_i}{T}. \quad (7)$$

Таким образом, мы получили систему уравнений

$$-\frac{\mu_i}{T} + \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, m. \quad (9)$$

Для идеального газа

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln \bar{p}_i, \\ \mu_i^\circ(T) &= H_i^\circ(T) - TS_i^\circ(T), \\ \bar{p}_i &= \bar{p} \cdot n_i / n_\Sigma, \\ \bar{p} &= p / p^\circ, \end{aligned} \quad (10)$$

где p° — стандартное давление.

Следовательно, при заданных значениях температуры и давления систему уравнений можно представить в следующем виде

$$\ln n_i - \ln \frac{n_\Sigma}{\bar{p}} - \sum_j a_{ji} \lambda_j = -\frac{\mu_i^\circ}{RT} \quad (11)$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (12)$$

$$n_\Sigma = \sum_{i=1}^k n_i. \quad (13)$$

Неизвестными являются равновесные концентрации веществ n_i , общее количество вещества n_Σ и значения неопределенных множителей Лагранжа λ_j .

3. АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ

Для решения системы уравнений заменим $\ln n_i$ на x_i , тогда $n_i = \exp(x_i)$, $\ln \frac{\bar{p}}{n_\Sigma}$ на $y = \ln \frac{RT}{V}$. Теперь (11) можно представить в виде

$$x_i = -y + \sum_j a_{ji} \lambda_j - \frac{\mu_i^\circ}{RT} \quad (14)$$

$$\exp(x_i) = \exp\left(-y + \sum_j a_{ji} \lambda_j - \frac{\mu_i^\circ}{RT}\right).$$

В работе [8] предложено записать последнее соотношение в виде приближенного равенства

$$\exp(x_i) \approx \exp(x_{0i}) \left(-y + \sum_j a_{ji} \lambda_j - \frac{\mu_i^\circ}{RT} + 1 - x_{0i} \right), \quad (15)$$

в котором подстрочный 0 обозначает итерационное значение неизвестной величины.

С учетом сказанного, уравнения баланса массы (12) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k a_{ji} \exp(x_i) &\approx \sum_{i=1}^k a_{ji} \exp(x_{0i}) \times \\ &\times \left(-y + \sum_j a_{ji} \lambda_j - \frac{\mu_i^\circ}{RT} + 1 - x_{0i} \right) = b_j, \quad (16) \\ & j = 1, 2, \dots, m. \end{aligned}$$

Неизвестными величинами в (16) являются неопределенные множители Лагранжа λ_j и переменная y .

Будем предполагать, что известна температура и задано значение либо давления, либо объема, а пове-

дение газовой фазы описывается уравнением состояния идеального газа вида

$$p \cdot \exp(-y) = \sum_{i=1}^k \exp(x_i). \quad (17)$$

При заданных значениях температуры и объема должно выполняться равенство

$$y = \ln \frac{RT}{V}. \quad (18)$$

Если же задано давление, Б.Г Трусов [8] предложил использовать в расчете приближенное равенство

$$y \cdot p \cdot \exp(-y_0) + \sum_{i=1}^k \exp(x_i) = p \cdot \exp(-y_0)(1 + y_0), \quad (19)$$

где подстрочный 0 также обозначает итерационное значение неизвестной величины.

Решение системы нелинейных уравнений (16)-(19) определяется итерационно методом Ньютона-Рафсона.

4. ОПИСАНИЕ ФУНКЦИИ РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЯ MICPV

Обращение к функции расчета равновесия имеет такой вид:

```
iertxt, Parameters, EquilibriumComposition =
MicPV(temperature, pressure, volume,
m, k, b, Nji, F),
```

где

iertxt — текстовое сообщение об аварийном завершении программы, если расчет завершен нормально — это пустая строка;

Parameters — вектор, содержащий 4 параметра: давление (МПа), температура (К), объем (м³), число молей фазы;

EquilibriumComposition — вектор, содержащий равновесный состав в молях;

temperature — значение температуры в К;

pressure — значение давления в МПа;

volume — объем в куб.м;

m — число химических элементов, из которых образована термодинамическая система;

k — число веществ, включенных в систему;

b — вектор, содержащий количества химических элементов (m значений);

Nji — двумерный массив значений a_{ji} (k строк, m столбцов);

F — вектор, содержащий безразмерные значения $-\frac{\mu_i^\circ}{RT}$.

Текст функции от точки входа до начала итерационного цикла (while ...) содержит операторы, в которых обнуляются векторы и задаются начальные приближения неизвестных равновесных концентраций. Далее происходит заполнение матрицы S и вектора bb . Предполагается, что матричная форма системы линейных уравнений имеет вид: $S \times xx = bb$, где xx — вектор неизвестных длиной $m + 1$ (первые m значений — множители Лагранжа, последнее - значение y). Решение системы линейных уравнений производится с использованием QR разложения [11]. Такой способ позволяет решить проблему вырождения матрицы S , которая может

Таблица 1. Равновесный состав разложения CO_2 при нагревании при давлении в 1 бар

T (K)	CO_2 (моль)	CO (моль)	O_2 (моль)	O (моль)
300	1.0	$1.8 \cdot 10^{-30}$	$9 \cdot 10^{-31}$	$4 \cdot 10^{-56}$
1000	1.0	$1.95 \cdot 10^{-7}$	$9.75 \cdot 10^{-8}$	$4.9 \cdot 10^{-14}$
2000	0.98	$1.51 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$5.81 \cdot 10^{-5}$
3000	0.55	0.45	0.199	0.0565

быть обусловлена тем, что число независимых (по Гиббсу) компонентов меньше числа химических элементов.

Например, если термодинамическая система образована углеродом и кислородом в мольном соотношении 1:2, то при комнатной температуре и атмосферном давлении независимым компонентом является углекислый газ, т. е. в равновесной системе присутствует лишь CO_2 , концентрации остальных компонентов пренебрежимо малы. Уравнения баланса массы (12) имеют вид

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}_2} &= 1, \\ 2n_{\text{CO}_2} &= 2. \end{aligned} \quad (20)$$

Очевидно, что в данном случае одно из уравнений лишнее. Проверка возможного вырождения производится в процедуре `back_subst`, которая приведена в [11] и немного модифицирована для решения нашей задачи.

После того, как итерационное решение получено, оно корректируется, с тем чтобы обеспечить его сходимость. Одновременно вычисляется максимальная относительная разность результатов текущего и предыдущего решений. Если эта разность не превышает заданную величину, производится проверка условий сходимости. В таблице 1 в качестве примера представлен результат расчета равновесного состава разложения CO_2 при нагревании.

Основное время вычислений затрачивается на обращение матрицы размером $(m + 1) \cdot (m + 1)$, где m — число химических элементов. В работе [11] отмечается, что вычислительная сложность решения системы линейных уравнений методом QR-разложения пропорциональна $(m + 1)^3$. От числа веществ время вычислений зависит как $m \cdot n$ (произведение числа элементов на число веществ).

5. ПРОВЕРКА УСЛОВИЙ СХОДИМОСТИ

Проверка условий сходимости производится в функции `CheckConvergency`. Проверяется выполнение условий баланса массы (12), условие стабильности фазы и условие теоремы двойственности [13].

Условие стабильности фазы имеет вид [14]

$$\sum_{i=1}^k \exp \left(-\frac{\mu_i^\circ}{RT} - \ln \bar{p} + \sum_j a_{ji} \lambda_j \right) = 1. \quad (21)$$

В соответствии с теоремой двойственности для найденного решения должно выполняться следующее соотношение [13]

$$\sum_{j=1}^m b_j \lambda_j = \sum_{i=1}^k n_i (\mu_i^\circ + RT \ln \bar{p}_i). \quad (22)$$

6. О РАСЧЕТЕ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА В СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ

Для расчета величины химического потенциала в стандартных условиях необходимо знать соответствующие значения энтальпии и энтропии. В справочнике [15, 16] информация о термодинамических свойствах индивидуальных веществ приводится в виде таблиц и коэффициентов аппроксимирующего полинома f_i , при помощи которых температурные зависимости энтропии и изменения энтальпии при данной температуре можно рассчитать по формулам

$$\begin{aligned} S^\circ(T) &= f_1 + f_2(\ln T + 1) - f_3/X^2 + 2f_5X \\ &+ 3f_6X^2 + 4f_7X^3, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} H^\circ(T) - H^\circ(0) &= T(f_2 - 2f_3/X^2 - f_4/X + f_5X \\ &+ 2f_6X^2 + 3f_7X^3), \text{ Дж}/\text{моль}, \end{aligned} \quad (24)$$

где $X = T/10000$. Стандартное давление, принятое в справочнике [15], p° равно 1 атм (101325 Па). Значение полной энтальпии можно рассчитать по формуле

$$H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298.15) + H^\circ(T) - H^\circ(0) - [H^\circ(298.15) - H^\circ(0)]. \quad (25)$$

Справочник NIST Chemistry Webbook [17] приводит коэффициенты аналогичных соотношений для аппроксимации температурной зависимости термодинамических функций в виде

$$\begin{aligned} S^\circ(T) &= A \ln t + Bt + Ct^2/2 \\ &+ Dt^3 - E/(2t^2) + G, \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} H^\circ(T) &= H^\circ(298.15) + At + Bt^2/2 \\ &+ Ct^3/3 + Dt^4/4 - E/t + F - H, \end{aligned} \quad (27)$$

где $t = T/1000$, A, B, C, D, E, F, G, H — коэффициенты полинома, которые имеют размерность Дж/(моль · К). Стандартное давление p° равно 1 бар.

При использовании полиномов NASA [18, 19] значения термодинамических функций при данной температуре вычисляются так

$$\begin{aligned} S^\circ(T)/R &= -a_1 T^{-2}/2 - a_2 T^{-1} \\ &+ a_3 \ln T + a_4 T + a_5 T^2/2 \\ &+ a_6 T^3/3 + a_7 T^4/4 + b_2, \\ H^\circ(T)/RT &= -a_1 T^{-2} + a_2 (\ln T)/T \\ &+ a_3 + a_4 T/2 + a_5 T^2/3 \\ &+ a_6 T^3/4 + a_7 T^4/5 + b_1/T, \end{aligned} \quad (28)$$

где T — температура, a_i, b_i — коэффициенты.

7. ПРИМЕР ПОДГОТОВКИ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ К РАСЧЕТУ

В качестве примера рассмотрим систему, образованную 1 молем NO_2 при температуре 3000 К и давлении 0.1 МПа. Будем считать, что продуктами разложения являются O, O_2 , N_2 , NO.

Рассмотрим пример подготовки данных и использования функции `MicPV`:

```
m = 2
k = 4
b=[1.0, 2.0] # (NO2)
Nji = [0 1 ; 0 2 ; 1 1]
```

Таблица 2. Матрица N_{ij}

Элемент	O	O ₂	N ₂	NO
N	0	0	2	1
O	1	2	0	1

Таблица 3. Значения μ_i° и $F = -\mu_i^\circ(T)/RT$ веществ при 3000 К и стандартном давлении

Вещество	O	O ₂	N ₂	NO
$\mu_i^\circ(3000)$, кДж/моль	-323.037	-755.136	-707.590	-677.894
F	12.950	30.274	28.368	27.1773

$F = [12.95082; 30.274008; 28.36782;]$
 iertxt, Parameters, EquilibriumComposition
 = MicPV(3000, 0.1, 0, m, k, b, Nji, F)

В этом примере матрицы Nji и F имеют вид, указанный в таблицах 2 и 3.

Этот и другие примеры приведены в репозитории [20].

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Текст программы, а также примеры подготовки исходных данных и обращения к процедуре MicPV приведены в [20]. Для тестирования работы программы использована версия Julia 1.8. Представленный текст программы невелик по объему и достаточно прост для понимания. Его можно использовать как в учебных целях, так и для решения прикладных задач. Программу несложно усовершенствовать, используя уравнение состояния реального газа, соответствующий алгоритм представлен в [21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brebenel M 2014 *INCAS Bulletin* **6** 25

- Walter M A and Owen P R 2014 *Journal of Propulsion and Power* **30** 1711–1720
- Ketabi S, Seyedejn F and Rashidi H 2017 *Journal of Chemical and Petroleum Engineering* **51** 1–7
- Kandiner H J and Brinkley Jr S R 1950 *Industrial & Engineering Chemistry* **42** 850–855
- White W B, Johnson S M and Dantzig G B 1958 *The Journal of Chemical Physics* **28** 751–755
- Holub R and Voňka P 1976 Chemical equilibrium of a system *The Chemical Equilibrium of Gaseous Systems* (Springer) pp 32–52
- Smith W R 1982 *Chemical reaction equilibrium analysis. Theory and Algorithms* (Wiley-Interscience)
- Трусев Б Г 1984 *Термодинамический метод анализа высокотемпературных состояний и процессов и его практическая реализация* (М.: МВТУ)
- Сайт языка программирования Julia, <https://julialang.org/>
- Bezanson J, Edelman A, Karpinski S and Shah V B 2017 *SIAM review* **59** 65–98
- Boyd S and Vandenberghe L 2018 *Introduction to applied linear algebra: vectors, matrices, and least squares* (Cambridge university press)
- Ватолин Н А, Моисеев Г К и Трусев Б Г 1994 *Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах* (Металлургия)
- Dorn W S 1960 *The Journal of Chemical Physics* **32** 1490–1492
- Белов Г В 2019 *Журнал физической химии* **93** 810–817
- Глушко В П 1978 *Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание т. 1* (Наука)
- Belov G V, Dyachkov S A, Levashov P R, Lomonosov I V, Minakov D V, Morozov I V, Sineva M A and Smirnov V N 2018 *Journal of Physics: Conference Series* **946** 012120
- Linstrom P J and Mallard W G 2001 *Journal of Chemical & Engineering Data* **46** 1059–1063
- Сайт программы НАСА по расчету химического равновесия, <https://www1.grc.nasa.gov/research-and-engineering/ceaweb/>
- McBride B J 2002 *NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species* (National Aeronautics and Space Administration, John H. Glenn Research Center)
- Исходный код программы и пример применения, <https://github.com/gvbelov/Chemical-Equilibrium/tree/master>
- Белов Г В 2002 *Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы* (Науч. мир М)

Сравнение экспериментально полученной скорости роста возмущений фронта водородно-воздушного пламени с теоретическими моделями

В. В. Володин, В. В. Голуб и А. Е. Ельянов

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

E-mail: vlad@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 7 декабря 2022 г.

Аннотация. В работе проводится анализ экспериментальных зависимостей высоты ячеек неустойчивости ламинарного сферически расширяющегося газового пламени от времени и их сравнение с зависимостями, рассчитанными по теоретическим моделям. Данный тип распространения пламени является классической тестовой задачей для моделей эволюции фронта пламени. В результате сравнения экспериментальных и расчетных данных получены области соответствия и различия сравниваемых зависимостей. <https://doi.org/10.33849/2022110>

1. ВВЕДЕНИЕ

Скорость распространения фронта пламени в газовых смесях определяется как свойствами горючей смеси, так и морфологией фронта [1–3]. Локальная скорость пламени зависит от радиуса кривизны и скорости растяжения пламени. Скорость складчатого пламени всегда выше скорости гладкого фронта при аналогичных условиях. В связи с этим, как для энергетического использования горения, так и в задачах взрывобезопасности, необходимо учитывать реальную структуру пламени. В работе [4] получены зависимости размеров неоднородностей и высоты подъема пламени от стехиометрического соотношения и скорости газа в бутано-воздушной смеси в горелке МакКенна (McKenna burner). В работах [5, 6] снижение скорости пламени над теплопоглощающей поверхностью объясняется уменьшением отношения плотностей горючей смеси и продуктов сгорания, а также сокращением полной площади фронта пламени, связанной с уменьшением скорости роста неоднородностей. Геометрические размеры неоднородностей, а также динамика роста их амплитуды и ширины, наряду со скоростью ламинарного горения и коэффициентом расширения продуктов сгорания, вносят существенный вклад в скорость распространения пламени [7–9].

Возникновение сложных пространственно-временных структур пламени было впервые обнаружено в экспериментах с пламенем бунзеновской горелки в 1891 году Н. Теклу [10] для смесей светильного газа и в 1892 году А. Смителсом и Г. Инглом [11] для смесей метана, этилена, пентана, гептана, бензола и светильного газа с воздухом. Математическая теория неустойчивости газовых пламен была независимо сформулирована в работах Г. Дарье 1938 года [12] и Л.Д. Ландау 1944 года [13]. Теория описывала развитие малых возмущений бесконечно тонкого фронта пламени, разделяющего горючую смесь и продукты сгорания, имеющие плотность ниже, чем исходная горючая смесь. Расширение газа при сгорании является существенным условием развития неустойчивости Дарье–Ландау. Теория противоречила ранним представлениям об устойчивости плоского фронта пламени и большей части экспериментальных результатов, полученных в то время.

Действительно, фотографии фронта пламени в трубах [14, 15], бунзеновской горелке [16] и в бомбе [17] демонстрировали гладкую поверхность. Отчасти это вызвано условиями горения в экспериментах (сочетание состава смеси и размеров области пламени обеспечивали устойчивый режим горения), отчасти сказывалось несовершенство методов регистрации горения.

Вскоре после теоретического обоснования в 1947 году неустойчивые режимы горения были продемонстрированы экспериментально в работах К.И. Щелкина с соавторами [18] и Я.Б. Зельдовича и А.И. Розловского [19]. Эксперименты показали, что безусловная неустойчивость фронта пламени для всех масштабов возмущений была слишком оптимистичной оценкой. Л.Д. Ландау объяснял причины расхождения теории с экспериментальными наблюдениями тем, что теория не учитывает явления, стабилизирующие фронт пламени.

Еще один механизм неустойчивости пламени был экспериментально получен И.П. Дроздовым и Я.Б. Зельдовичем [20] и интерпретирован как зависимость скорости пламени от кривизны фронта Дж. Маркштейном [21], причем для разных смесей зависимость может меняться вплоть до обратной. Полученный эффект был частично обоснован теоретически Б. Льюисом и Г. фон Эльбе [22] через потоки тепла и горючего к искривленному фронту пламени. Необходимым условием реализации этого механизма является различие коэффициентов переноса тепла и вещества в горючей смеси. Строгая математическая теория термодиффузионного механизма неустойчивости пламени была представлена в работе Г.И. Баренблатта, Я.Б. Зельдовича и А.Г. Истратова [23]. Авторы показали, что термодиффузионный механизм может приводить как к росту малых возмущений, так и к их затуханию, таким образом стабилизируя неустойчивость по механизму Дарье–Ландау. Дополненная этим явлением теория гидродинамической неустойчивости Дарье–Ландау была разработана А.Г. Истратовым и В.Б. Либровичем [24].

В дальнейшем собственные модели распространения неустойчивого фронта пламени с учетом гидродинамического и термодиффузионного механизмов были разработаны Г.И. Сивашинским с соавторами [25], П. Пелсе и П. Клавином [26], С.С. Минаевым с соавторами [27] и М. Маталоном с соавторами [28]. Эксперимен-

тальная проверка теоретических моделей неустойчивости фронта пламени важна как для понимания доминирующих механизмов процесса распространения пламени, так и для адекватной оценки скорости горения различных газовых смесей в зависимости от величины объема. Для определения применимости указанных моделей была проведена данная экспериментальная работа.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ФРОНТА ПЛАМЕНИ

Математическая теория неустойчивости газовых пламен была независимо сформулирована в работах Г. Дарье [12] и Л.Д. Ландау [13]. Поскольку работа Г. Дарье осталась неопубликованной, воспользуемся математическим аппаратом из статьи Л.Д. Ландау.

В предположении бесконечно тонкого фронта пламени, скорость которого не зависит от кривизны и растяжения, амплитуду возмущения можно представить в виде функции от времени:

$$A = const \times \exp\left(\frac{2\pi S_L (\sqrt{\Theta^3 + \Theta^2 - \Theta} - \Theta) t}{\Lambda_c (\Theta + 1)}\right), \quad (1)$$

где S_L — нормальная скорость пламени, Λ_c — длина волны ячейки, Θ — коэффициент теплового расширения продуктов сгорания.

При глобально сферическом распространении пламени длина волны растет с ростом среднего радиуса, поэтому для связи амплитуды неоднородности в последовательные моменты времени логично взять среднее значение измеренных длин волн. Тогда отношение амплитуд неоднородности в последовательные моменты времени n и $n + 1$ можно записать как:

$$\frac{A_{n+1}}{A_n} = \exp\left(\frac{4\pi S_L (\sqrt{\Theta^3 + \Theta^2 - \Theta} - \Theta) \Delta t}{(\Lambda_n + \Lambda_{n+1})(\Theta + 1)}\right). \quad (2)$$

В работе А.Г. Истратова и В.Б. Либровича [24] теория Л.Д. Ландау была дополнена учетом зависимости скорости фронта пламени от его локальной кривизны с использованием подхода Дж. Маркштейна [21] и роста длины волны неоднородности с ростом среднего радиуса пламени. Длина волны заменена на номер гармоники $k = 2\pi \langle R \rangle / \Lambda_c$. Зависимость амплитуды неоднородности от времени представлена в следующем виде:

$$A = const \times \left(\frac{\Theta S_L t}{L_M}\right)^\omega \exp\left(\frac{L_M (\omega d_3 + d_4)}{\Theta S_L t (2\omega + d_1 - 1)}\right), \quad (3)$$

где L_M — длина Маркштейна, ω — положительный корень уравнения:

$$\omega^2 + d_1 \omega + d_2 = 0, \quad (4a)$$

$$d_1 = \frac{2k(k+2\Theta)+3(k+1)}{k(\Theta+1)+1}, \quad (4b)$$

$$d_2 = \frac{(1-\Theta)k^3+2\Theta k^2+3\Theta k(\Theta+1)-k+2\Theta}{\Theta(k(\Theta+1)+1)}, \quad (4c)$$

$$d_3 = \frac{k(k+1)(2k+1)}{k(\Theta+1)+1}, \quad (4d)$$

$$d_4 = \frac{k(k+1)^2(2k+1)}{k(\Theta+1)+1}. \quad (4e)$$

В модели А.Г. Истратова и В.Б. Либровича постоянной считается номер гармоники возмущения, что поз-

воляет не использовать дополнительные приближения. Для уменьшения ошибки определения номера гармоники по экспериментальным фотографиям полученные значения были усреднены:

$$k = \frac{2\pi}{N} \sum_{n=1}^N \langle R_n \rangle \Lambda_n, \quad (5)$$

где N — количество снимков в обрабатываемой последовательности. Тогда отношение амплитуд неоднородности в последовательные моменты времени можно записать как:

$$\frac{A_{n+1}}{A_n} = \left(\frac{t_{n+1}}{t_n}\right)^\omega \exp\left(-\frac{L_M (\omega d_3 + d_4) \Delta t}{\Theta S_L (2\omega + d_1 - 1) t_n t_{n+1}}\right). \quad (6)$$

В работе [26] представлены зависимости роста неоднородностей на прямом фронте пламени:

$$A = const \times \exp\left(\frac{\omega S_L}{\delta_{th}} t\right), \quad (7)$$

где δ_{th} — тепловая толщина фронта пламени, а ω — положительный корень уравнения:

$$d_1 \omega^2 + d_2 \omega + d_3 = 0, \quad (8a)$$

$$d_1 = \frac{\Theta+1}{\Theta} + \left(\frac{\Theta-1}{\Theta} \frac{L_M}{\delta_{th}} - \ln \Theta\right) k, \quad (8b)$$

$$d_2 = 2k \left[1 + \Theta \left(\frac{L_M}{\delta_{th}} - \ln \Theta\right) k\right], \quad (8c)$$

$$d_3 = (\Theta - 1) k^2 \left[k \left(1 + \frac{3\Theta-1}{\Theta-1} \frac{L_M}{\delta_{th}} - \frac{2\Theta}{\Theta-1} \ln \Theta\right) - 1\right], \quad (8d)$$

$$k = \frac{2\pi \delta_{th}}{\Lambda_c}. \quad (8e)$$

Отношение амплитуд неоднородности в последовательные моменты времени можно записать как:

$$\frac{A_{n+1}}{A_n} = \exp\left(\frac{\omega S_L}{\delta_{th}} \Delta t\right). \quad (9)$$

Согласно работе [27] фронт пламени в приближении с одной доминирующей гармоникой описывается уравнением вида:

$$R(\varphi, t) = R_0(t) + 2|L_M| \ln(1 + a^2 + 2a \cos(k\varphi)), \quad (10)$$

где R_0 — постоянная составляющая радиуса фронта пламени, a — безразмерный параметр, отвечающий за амплитуду неоднородностей, k — номер гармоники, φ — угол в полярной системе координат. Амплитуда неоднородностей равна:

$$A = 4|L_M| \ln\left(1 + \frac{2a}{1-a}\right). \quad (11)$$

Скорость роста параметра a и радиуса пламени связаны уравнениями:

$$\begin{cases} \frac{da}{dt} = S_L a \left(\frac{(\Theta-1)k}{2R_0} - \frac{(1+a^2)k^2|L_M|}{(1-a^2)R_0^2}\right) \\ \frac{dR_0}{dt} = S_L \left(1 + \frac{4k^2 a^2 L_M^2}{(1-a^2)R_0^2}\right) \end{cases}. \quad (12)$$

Из первой формулы системы (12), зная зависимость среднего радиуса пламени от времени, можно получить

скорость роста отдельных неоднородностей. Получим из начальной амплитуды неоднородности безразмерный параметр:

$$a = \tanh\left(\frac{A}{8|L_M|}\right). \quad (13)$$

Воспользовавшись формулой численного интегрирования, амплитуду неоднородности в последовательные моменты времени можно записать как:

$$a_{n+1} \cong a_n + S_L a_n \left(\frac{(\Theta - 1)k}{2R_0} - \frac{(1 + a_n^2)k^2|L_M|}{(1 - a_n^2)R_0^2} \right) \Delta t. \quad (14)$$

Определим шаг интегрирования. Для этого представим зависимость параметра (a) от времени в виде ряда Тейлора:

$$a_{n+1} = a_n + \frac{da(t_n)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 a(t_n)}{dt^2} \Delta t^2 + \dots \quad (15)$$

Шаг выбирается из условия:

$$\left| \frac{1}{2} \frac{d^2 a(t_n)}{dt^2} \right| \Delta t \ll \left| \frac{da(t_n)}{dt} \right|. \quad (16)$$

При типичных значениях $a > 0.9$:

$$\Delta t \ll \frac{(1 - a^2) R_0^2}{(1 + a^2) k |L_M|} \times \left| \frac{(\Theta - 1)(1 - a^2) R_0 - 2(1 + a^2) k |L_M|}{S_L (1 + 4a^2 - a^4) k^2 |L_M| + 2(1 - a^2) R_0 \frac{dR_0}{dt}} \right|. \quad (17)$$

В работе [25] уравнение Сивашинского [29] адаптировано для расширяющегося пламени и имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial R}{\partial t} &= \frac{\Theta S_L}{2R_0^2} \left(\frac{\partial R}{\partial \varphi} \right)^2 + \frac{(Ze(1 - 1/Le) + 2) \delta_{th} S_L}{2R_0^2} \frac{\partial^2 R}{\partial \varphi^2} \\ &+ \frac{(\Theta - 1) S_L}{2\pi R_0} \sum_{n=1}^{\infty} n \int_0^{2\pi} \cos[n(\varphi - \varphi^*)] R(\varphi^*) d\varphi^* \\ &+ \Theta S_L \end{aligned} \quad (18)$$

Представим фронт пламени в каждый момент времени в виде:

$$R = R_0 + a \sin(k\varphi), \quad (19)$$

где $k = 2\pi R_0 / \Lambda_c$, a — амплитуда возмущения. В точках с максимальным радиусом $\sin(k\varphi) = 1$, $\cos(k\varphi) = 0$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_0}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} &= - \frac{(Ze(1 - 1/Le) + 2) \delta_{th} S_L a k^2}{2R_0^2} \\ &+ \frac{(\Theta - 1) S_L a k}{2R_0} + \Theta S_L. \end{aligned} \quad (20)$$

В точках с минимальным радиусом $\sin(k\varphi) = -1$, $\cos(k\varphi) = 0$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_0}{\partial t} - \frac{\partial a}{\partial t} &= \frac{(Ze(1 - 1/Le) + 2) \delta_{th} S_L a k^2}{2R_0^2} \\ &- \frac{(\Theta - 1) S_L a k}{2R_0} + \Theta S_L. \end{aligned} \quad (21)$$

Следовательно, скорость роста амплитуды возмущения можно выразить как:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \frac{S_L A k}{2R_0^2} [(\Theta - 1) R_0 - (Ze(1 - 1/Le) + 2) \delta_{th} k]. \quad (22)$$

Критическое значение длины волны, при котором начинается рост амплитуды неоднородности можно определить следующим образом:

$$\Lambda_c = \frac{2\pi}{\Theta - 1} (Ze(1 - 1/Le) + 2) \delta_{th}. \quad (23)$$

Тогда отношение высот неоднородностей в последовательные моменты времени можно вычислить следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{A_{n+1}}{A_n} &= \exp\left[\frac{(\Theta - 1)k}{2R_0} S_L \Delta t \right] \\ &\times \exp\left[- \frac{S_L \Delta t k^2}{2R_0^2} \left(A_n \Theta + \left(Ze \left(1 - \frac{1}{Le} \right) + 2 \right) \delta_{th} \right) \right]. \end{aligned} \quad (24)$$

Шаг интегрирования определяется аналогично предыдущей модели из условия 16 и может быть рассчитан следующим образом:

$$\Delta t \ll \frac{4R_0}{|S_L k (\Theta - 1) - 2\partial R_0 / \partial t|}. \quad (25)$$

Следующая модель представлена в работе [28]. Модель построена на основе теоретического анализа сферически расширяющегося пламени. Амплитуда k гармоники в последовательные моменты времени рассчитывается следующим образом:

$$\frac{A}{A_0} = \left(\frac{R}{R_0} \right)^{\omega + \frac{\delta_{th}}{R \ln(R/R_0)} \Omega}, \quad (26)$$

где ω — показатель роста неоднородности, независимый от глобального искривления фронта пламени:

$$\omega = \frac{-(d_2 - d_1) + \sqrt{(d_2 - d_1)^2 - 4d_1 d_3}}{2d_1}, \quad (27a)$$

$$d_1 = (\Theta + 1)k + 1, \quad (27b)$$

$$d_2 = 2k^2 + (4 + 5\Theta)k + 4, \quad (27c)$$

$$d_3 = -\frac{(\Theta - 1)}{\Theta} k^3 + 2k^2 + \left[3(\Theta + 1) - \frac{1}{\Theta} \right] k + 2. \quad (27d)$$

Ω — поправка на глобальное искривление фронта пламени, в приближении постоянной температуропроводности горючей смеси, может быть записана в следующем виде:

$$\Omega = \frac{1}{\omega} \left[Q_1 + \left(Ze \frac{Le - 1}{\Theta - 1} \right) Q_2 \right], \quad (28)$$

где коэффициенты Q_1 и Q_2 зависят от волнового числа k , коэффициента расширения продуктов сгорания Θ и показателя роста неоднородности ω [28].

Из формулы (26) видно, что модель описывает развитие неоднородности при $\omega > 0$. Поскольку коэффициент d_1 положителен при любых положительных значениях k и Θ , величина ω положительна при $d_3 < 0$.

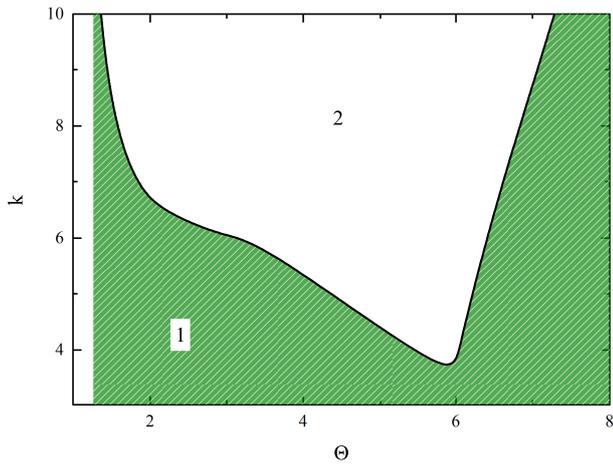


Рисунок 1. Зависимость минимального волнового числа неустойчивого возмущения от коэффициента расширения продуктов сгорания. 1 — область затухания возмущений, 2 — область роста возмущений.

Найдем граничные значения параметров k и Θ :

$$\Theta = \frac{k^3 - 2k^2 - 3k - 2}{6k} \pm \frac{\sqrt{k^6 - 4k^5 - 14k^4 + 8k^3 + 29k^2 + 12k + 4}}{6k}. \quad (29)$$

Для каждого значения коэффициента расширения продуктов сгорания существует диапазон волновых чисел, когда неоднородность усиливается (рисунок 1).

Поскольку момент зарождения неоднородности на экспериментальных снимках рассмотреть не удастся, отношение амплитуд неоднородности в последовательные моменты времени можно найти как отношение правых частей уравнения (26) в соответствующие моменты:

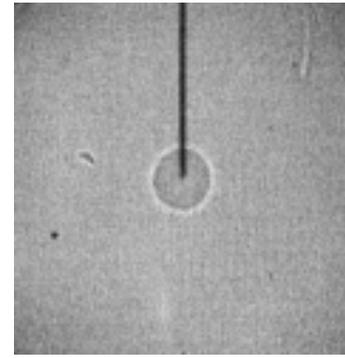
$$\frac{A_{n+1}}{A_n} = \left(\frac{R_{n+1}}{R_n} \right)^\omega \exp \left\{ \Omega \delta_{th} \left(\frac{1}{R_{n+1}} - \frac{1}{R_n} \right) \right\}. \quad (30)$$

В результате получены формулы для расчета амплитуды неоднородностей в последовательные моменты времени по теоретическим моделям Л.Д. Ландау; А.Г. Истратова и В.Б. Либровича; П. Пелсе и П. Клавина; С.С. Минаева с соавторами; Г.И. Сивашинского с соавторами и М. Маталона с соавторами.

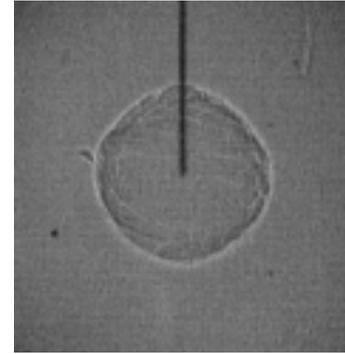
3. ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ ФРОНТА ПЛАМЕНИ

С каждой из горючих смесей проводилось от 23 до 30 экспериментов. Из экспериментов выбирались такие, где неоднородность распространялась в плоскости, перпендикулярной оптической оси теневого прибора (пример на рисунке 2).

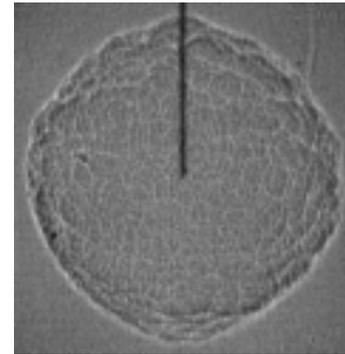
На экспериментальных фотографиях были выбраны неоднородности, которые можно отследить на протяжении не менее трех кадров для построения зависимостей длины волны и амплитуды неоднородности от времени. В каждой серии экспериментов было обнаружено от одной до пяти неоднородностей, удовлетворяющих указанным условиям. Угловые размеры (волно-



(a)



(b)



(c)

Рисунок 2. Последовательные кадры распространения пламени в смеси 20 об.% водорода с воздухом в моменты времени 3.33 (a), 6.67 (b) и 9 мс (c).

вое число) неоднородностей заметно отличались, поэтому экспериментальные зависимости строились для каждой неоднородности без усреднения по ансамблю.

На рисунке 3(a) представлена теневая фотография неустойчивого расширяющегося пламени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 10 об.% в момент времени 10 мс. Черный прямой объект по центру верхней части фотографии — это искровой разрядник. Разрядный промежуток расположен на его нижнем конце. Пламя распространяется глобально сферически, поэтому границей фронта в сечении, проходящем через искровой разрядник, можно считать переход от внешней светлой полосы к темной области со стороны разрядного промежутка. Светлые полосы внутри границы фронта пламени соответствуют складкам на ближней и дальней от объектива полусферах фронта. В данной работе они не рассматриваются в связи со сложностями вычисления длин волн и амплитуд из проекций.

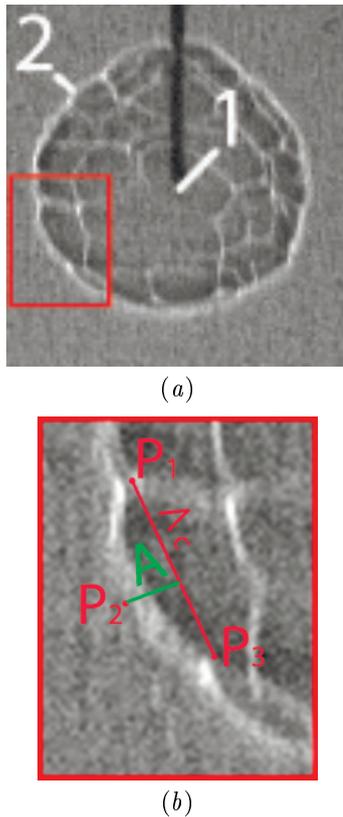


Рисунок 3. Пример выбора точек с минимальными и максимальным расстояниями от точки инициирования. 1 — разрядный промежуток, 2 — фронт пламени. (a) — исходная теневая фотография, (b) — схема определения длины волны и высоты ячейки по точкам.

Из координат снятых точек (рисунок 3(b)) были получены длина волны и амплитуда неоднородности:

$$\Lambda_c = s\sqrt{(x_1 - x_3)^2 + (y_1 - y_3)^2}, \quad (31)$$

$$A = \frac{s^2}{\Lambda_c} |(x_2 - x_1)(y_3 - y_1) - (x_3 - x_1)(y_2 - y_1)|, \quad (32)$$

где s — масштабирующий множитель.

Данная операция проводилась для последовательных снимков фронта пламени в одном эксперименте для каждого состава смеси. В результате были получены зависимости длины волны и амплитуды от времени для одной или нескольких неоднородностей. Зависимости среднего радиуса фронта пламени от времени были получены ранее [30].

4. РОСТ АМПЛИТУДЫ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЯХ

На рисунке 4 представлена серия последовательных форм фронта пламени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 10 об. %.

Измеренные амплитуды нанесены на график (рисунок 5), а измеренные средние радиусы и длины волн были использованы для вычисления амплитуды по теоретическим моделям. Здесь и далее амплитуда неоднородности на первом обработанном кадре считалась начальной для вычисления по теоретическим моделям, длина волны бралась в каждый момент времени из эксперимента, для моделей с постоянным волновым числом, значение k рассчитывалось для каждого кадра, и в рас-

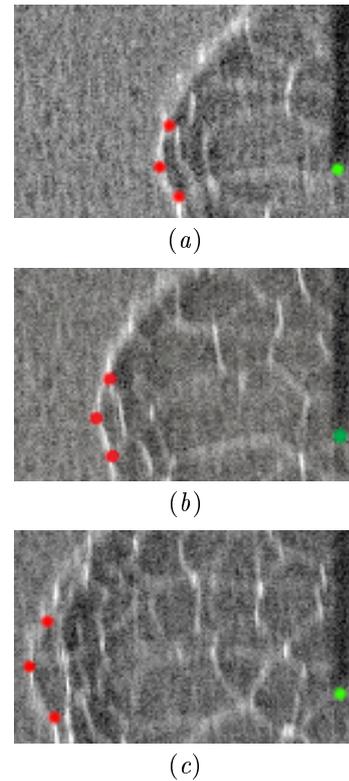
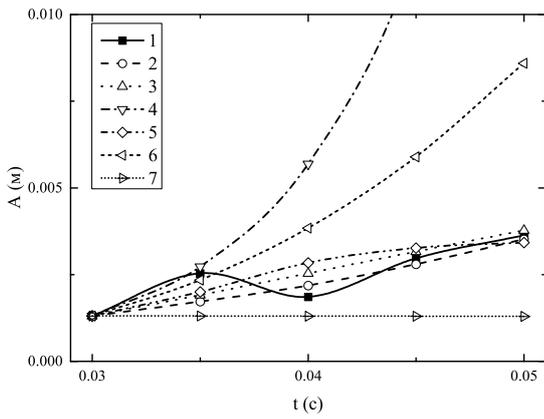


Рисунок 4. Последовательность теневых снимков неоднородности пламени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 10 об. % в моменты времени 3 (a), 4 (b) и 5 мс (c). Зеленая метка — точка воспламенения, красные метки — основание и вершина неоднородности.

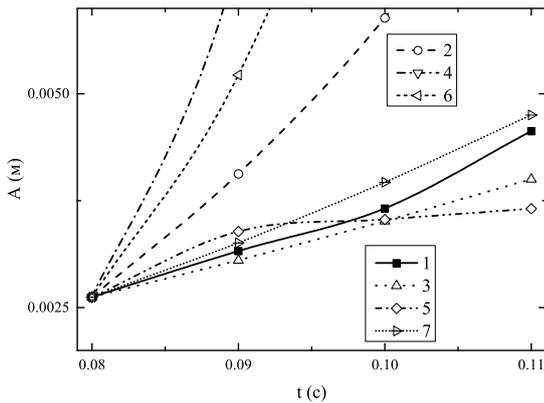
чете использовалось среднее арифметическое значение. Для этой неоднородности среднее значение волнового числа равно 5.9.

Из графиков, представленных на рисунке 5(a), видно, что на начальной стадии от 20 до 35 мс амплитуда лучше всего описывается моделями Пелсе–Клавина и Г.И. Сивашинского с соавторами. С 35 до 40 мс наблюдается падение амплитуды до среднего значения между вычисленными по моделям Л.Д. Ландау и М. Маталона с соавторами. После 45 мс измеренные значения в пределах 10% отклонения соответствуют вычисленным по моделям Л.Д. Ландау, Истратова–Либровича и С.С. Минаева с соавторами. Модель М. Маталона с соавторами показывает слабое падение амплитуды неоднородности в течение всего времени распространения, что противоречит экспериментальным данным.

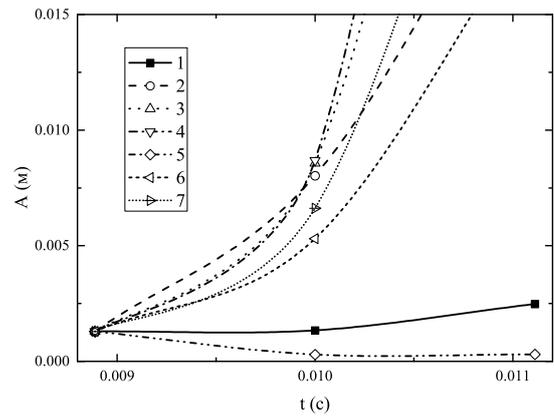
Из графиков, представленных на рисунке 5(b), видно, что в течение всего распространения неоднородности от 80 до 110 мс амплитуда достаточно точно описывается моделями Истратова–Либровича и М. Маталона с соавторами. Относительное отклонение не превышает 12%. Модели Л.Д. Ландау, Пелсе–Клавина и Г.И. Сивашинского с соавторами демонстрируют значения, превышающие экспериментальные в 1.8, 9.3 и 3.6 раза, соответственно, в момент времени 110 мс. Модель С.С. Минаева с соавторами дает значения амплитуды, отличающиеся от измеренных до 20%, но динамика роста амплитуды не соответствует наблюдаемой в эксперименте. На экспериментальной зависимости наблюдается ускорение роста амплитуды, в то время как модель показывает существенное замедление.



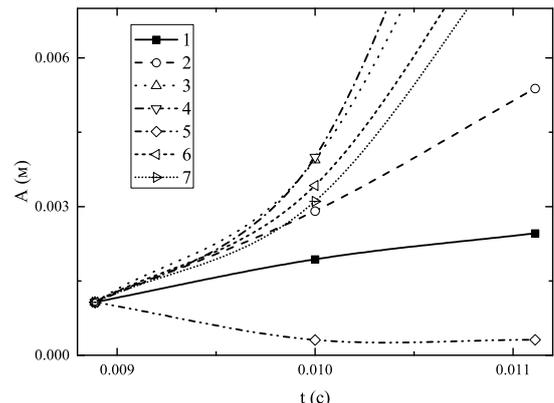
(a)



(b)



(a)



(b)

Рисунок 5. Измеренные и вычисленные амплитуды неоднородности фронта пламени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 10 об.%. (a) — $k = 5.9$, (b) — $k = 13.3$. 1 — эксперимент, 2 — расчет по модели Л.Д. Ландау, 3 — расчет по модели А.Г. Истратова и В.Б. Либровича, 4 — расчет по модели П. Пелсе и П. Клавина, 5 — расчет по модели С.С. Минаева с соавторами, 6 — расчет по модели Г.И. Сивашинского с соавторами, 7 — расчет по модели М. Маталона с соавторами.

Измеренные и вычисленные зависимости амплитуды неоднородностей от времени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 20 об.% представлены на графиках (рисунок 6).

Из графиков, представленных на рисунке 6(a), видно, что за время распространения пламени амплитуда неоднородности увеличивается приблизительно в 2 раза. Модель С.С. Минаева с соавторами показывает падение амплитуды неоднородности приблизительно в 4 раза. Модели Л.Д. Ландау, Истратова–Либровича, Пелсе–Клавина, Г.И. Сивашинского с соавторами и М. Маталона с соавторами демонстрируют увеличение амплитуды в 15–45 раз.

Из графиков, представленных на рисунке 6(b), видно, что за время распространения пламени амплитуда неоднородности увеличивается приблизительно в 2.3 раза. Модель С.С. Минаева с соавторами показывает падение амплитуды неоднородности приблизительно в 3 раза. Модели Л.Д. Ландау, Истратова–Либровича, Пелсе–Клавина, Г.И. Сивашинского с соавторами и М. Маталона с соавторами демонстрируют увеличение амплитуды в 5–14 раз. Наиболее близко рост амплитуды неоднородности описывается моделью Л.Д. Ландау, хотя по-

Рисунок 6. Измеренные и вычисленные амплитуды первой неоднородности фронта пламени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 20 об.%. (a) — $k = 75.5$, (b) — $k = 54$. 1 — эксперимент, 2 — расчет по модели Л.Д. Ландау, 3 — расчет по модели А.Г. Истратова и В.Б. Либровича, 4 — расчет по модели П. Пелсе и П. Клавина, 5 — расчет по модели С.С. Минаева с соавторами, 6 — расчет по модели Г.И. Сивашинского с соавторами, 7 — расчет по модели М. Маталона с соавторами.

лученные значения в 2.2 раза превышают измеренные в эксперименте.

В другом эксперименте в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 20 об.% также наблюдалось распространение неоднородности пламени на пяти последовательных снимках в удобном для измерения ракурсе (рисунок 7).

Из графиков, представленных на рисунке 7, видно, что за время распространения пламени амплитуда неоднородности увеличивается приблизительно в 1.6 раза. При этом рост немонокотный с минимумом в момент времени 11.1 мс. Модель С.С. Минаева с соавторами показывает падение амплитуды неоднородности приблизительно в 10 раз на интервале с 7.8 до 8.9 мс. В дальнейшем амплитуда растет до значения 0.12 от начальной. Модели Л.Д. Ландау, Истратова–Либровича, Пелсе–Клавина, Г.И. Сивашинского с соавторами и М. Маталона с соавторами демонстрируют увеличение амплитуды в 8.7–22.5 раза. В целом, экспериментальная зависимость лежит между вычисленными по моделям С.С. Минаева с соавторами и М. Маталона с соавторами.

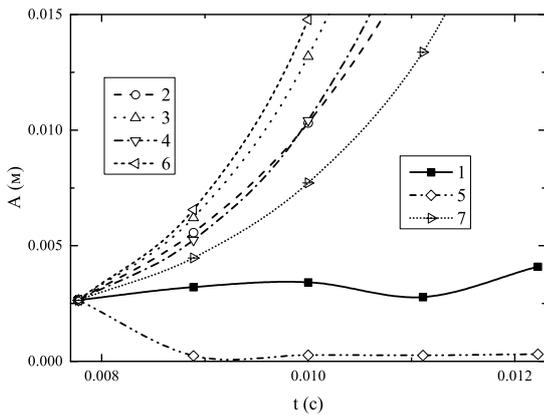


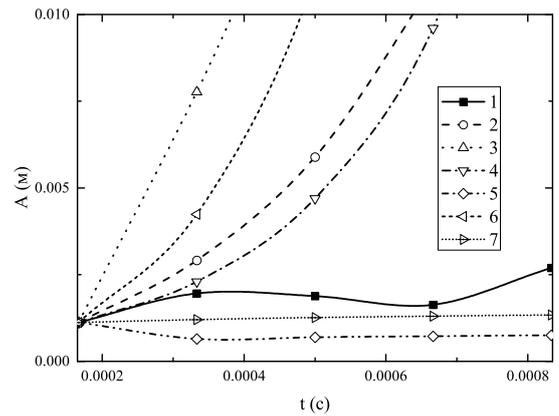
Рисунок 7. Измеренные и вычисленные амплитуды первой неоднородности фронта пламени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 20 об.%. $k = 34$. 1 — эксперимент, 2 — расчет по модели Л.Д. Ландау, 3 — расчет по модели А.Г. Истратова и В.Б. Либровича, 4 — расчет по модели П. Пелсе и П. Клавина, 5 — расчет по модели С.С. Минаева с соавторами, 6 — расчет по модели Г.И. Сивашинского с соавторами, 7 — расчет по модели М. Маталона с соавторами.

Измеренные и вычисленные зависимости амплитуды неоднородностей пламени от времени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 30 об.% представлены на графиках (рисунок 8).

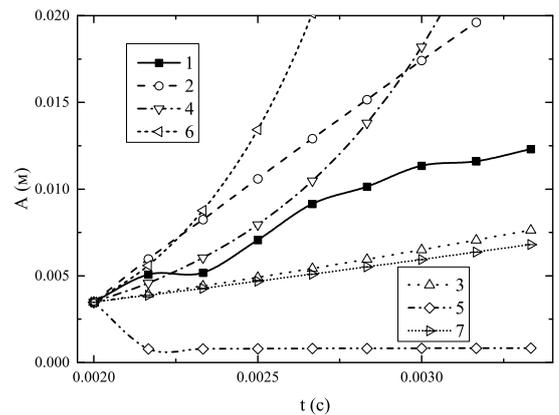
Из графиков, представленных на рисунке 8(a), видно, что за время распространения пламени амплитуда неоднородности немонотонно увеличивается приблизительно в 2.4 раза. Точнее всего экспериментальную зависимость описывает модель М. Маталона с соавторами, которая показывает монотонный рост амплитуды приблизительно в 1.2 раза. Модель С.С. Минаева с соавторами показывает падение амплитуды неоднородности приблизительно в 1.5 раза. Модели Л.Д. Ландау, Истратова–Либровича, Пелсе–Клавина и Г.И. Сивашинского с соавторами демонстрируют увеличение амплитуды в 14.9–39.5 раза.

В том же эксперименте были измерены значения длины волны и амплитуды второй неоднородности. Неоднородность возникает на фотографии в момент времени 2 мс с достаточно большой амплитудой в 3.47 мм с волновым числом равным 39.6. В дальнейшем длина волны растет быстрее среднего радиуса пламени, и к 33.3 мм значение волнового числа падает до 6.8. Для этой неоднородности среднее значение волнового числа равно 13.6.

Из графиков, представленных на рисунке 8(b), видно, что на начальном этапе роста до 2.7 мс экспериментальная зависимость растет экспоненциально и хорошо описывается моделью Пелсе–Клавина. Измеренные значения ниже вычисленных на 13–17%. После 2.7 мс скорость роста амплитуды уменьшается, и продолжает рост линейно, как зависимости, вычисленные по моделям Истратова–Либровича и М. Маталона с соавторами. При этом значения амплитуды, измеренные экспериментально, превышают вычисленные по моделям Истратова–Либровича и М. Маталона с соавторами в 1.6–1.8 раза, а скорость роста превышает в 1.4–1.8 раза.



(a)



(b)

Рисунок 8. Измеренные и вычисленные амплитуды первой неоднородности фронта пламени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 30 об.%. (a) — $k = 7.3$, (b) — $k = 13.6$. 1 — эксперимент, 2 — расчет по модели Л.Д. Ландау, 3 — расчет по модели А.Г. Истратова и В.Б. Либровича, 4 — расчет по модели П. Пелсе и П. Клавина, 5 — расчет по модели С.С. Минаева с соавторами, 6 — расчет по модели Г.И. Сивашинского с соавторами, 7 — расчет по модели М. Маталона с соавторами.

Модель С.С. Минаева с соавторами показывает падение амплитуды неоднородности приблизительно в 4.5 раза с последующим ростом до значения 0.24 от начальной. Модели Л.Д. Ландау и Г.И. Сивашинского с соавторами демонстрируют превышение измеренных значений амплитуды в 1.8 и 7 раз соответственно в момент времени 3.3 мс.

Измеренные и вычисленные зависимости амплитуды неоднородностей пламени от времени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 40 об.% представлены на графиках (рисунок 9).

Из графиков, представленных на рисунке 9, видно, что за время распространения пламени амплитуда неоднородности немонотонно увеличивается приблизительно в 6.8 раза. Экспериментальная зависимость лежит между теоретическими, вычисленными по моделям Истратова–Либровича и М. Маталона с соавторами, которые показывает монотонный рост амплитуды в 9.2 и 4.8 раза, соответственно. Модель С.С. Минаева с соавторами показывает рост амплитуды неоднородности приблизительно в 2.6 раза, что заметно ниже наблюдаемого в эксперименте. Модели Л.Д. Ландау, Пелсе–Клавина и

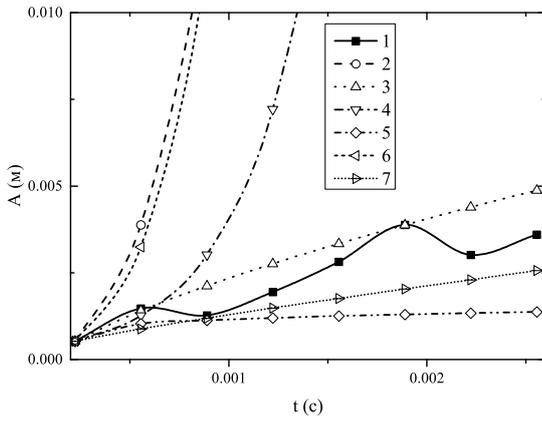


Рисунок 9. Измеренные и вычисленные амплитуды первой неоднородности фронта пламени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 40 об.%. $k = 9.7$. 1 — эксперимент, 2 — расчет по модели Л.Д. Ландау, 3 — расчет по модели А.Г. Истратова и В.Б. Либровича, 4 — расчет по модели П. Пелсе и П. Клавина, 5 — расчет по модели С.С. Минаева с соавторами, 6 — расчет по модели Г.И. Сивашинского с соавторами, 7 — расчет по модели М. Маталона с соавторами.

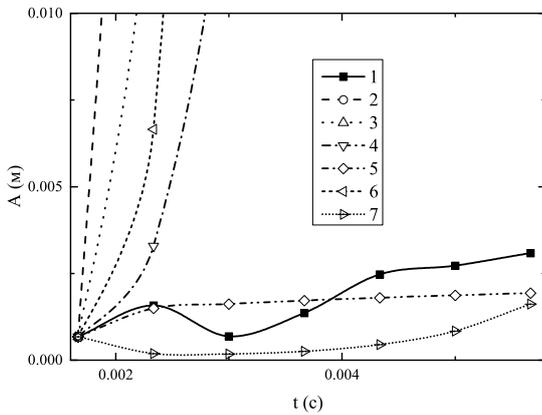


Рисунок 10. Измеренные и вычисленные амплитуды первой неоднородности фронта пламени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 50 об.%. $k = 45.8$. 1 — эксперимент, 2 — расчет по модели Л.Д. Ландау, 3 — расчет по модели А.Г. Истратова и В.Б. Либровича, 4 — расчет по модели П. Пелсе и П. Клавина, 5 — расчет по модели С.С. Минаева с соавторами, 6 — расчет по модели Г.И. Сивашинского с соавторами, 7 — расчет по модели М. Маталона с соавторами.

Г.И. Сивашинского с соавторами демонстрируют увеличение амплитуды в 261–728 раз, что заметно выше экспериментального.

В смеси с содержанием водорода 50 об.% фронт пламени гладкий либо с единичными складками, расположенными через $(2/3 - 1)\pi$ радиан. То есть считать длину волны и амплитуду по применяемой методике было бы некорректно. В одном из 25 экспериментов удалось обнаружить неоднородность с волновым числом 45.8, расположенную в сечении, перпендикулярном оптической оси.

Измеренные и вычисленные зависимости амплитуды неоднородностей пламени от времени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 40 об.% представлены на графиках (рисунок 10).

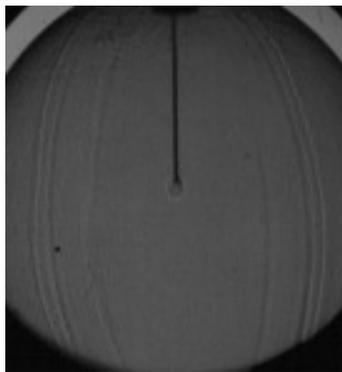
Таблица 1. Параметры смесей, волновые числа, начальные амплитуды и модели, лучше всего описывающие экспериментально наблюдаемый рост неоднородностей фронта пламени.

$[\text{H}_2]$ (об.%)	S_L^0 (м/с)	Θ	Le	Ze	k	A_i (мм)	Модель
10	0.11	3.53	0.33	4.8	13.3	5.9 1.31	Ландау, Истратов, Минаев
20	0.90	5.55	0.38	3.4	54.0	75.5 1.29	Истратов, Минаев, Маталон
30	2.19	7.14	0.89	2.7	13.6	7.3 1.12	Маталон
40	2.88	6.52	1.94	3.1	9.7	0.53	Истратов, Маталон
50	2.59	5.83	2.05	3.5	45.8	0.67	Минаев

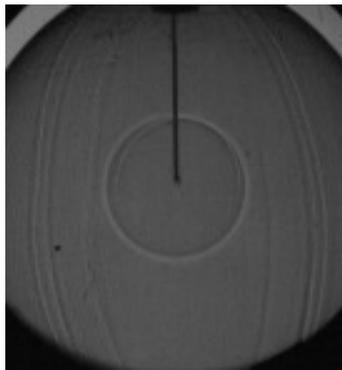
Измеренная зависимость амплитуды неоднородности, представленная на рисунке 10, немонотонна с общей тенденцией к росту. За время наблюдения с 1.67 до 5.67 мс амплитуда увеличивается в 4.6 раза. Наиболее близкие значения получены при расчете по модели С.С. Минаева с соавторами. Теоретическая зависимость амплитуды, вычисленная по модели С.С. Минаева с соавторами, показывает слабый рост в 2.9 раза на указанном промежутке времени. Зависимость, вычисленная по модели М. Маталона с соавторами, на начальном этапе до 3 мс уменьшается до значения 0.26 от начальной амплитуды. После 3 мс вычисленная амплитуда растет и к 5.67 мс достигает значения 2.4 начальной. Модели Л.Д. Ландау, Истратова–Либровича, Пелсе–Клавина и Г.И. Сивашинского с соавторами демонстрируют увеличение амплитуды неоднородности в 1.4×10^4 – 1.5×10^6 раз за время наблюдения, что заметно выше экспериментального.

В смеси с содержанием водорода 60 об.% изначально возмущенный фронт пламени после 1 мс распространения приобретает сферическую форму с двумя складками, вызванными возмущением от искрового разряда (рисунок 11).

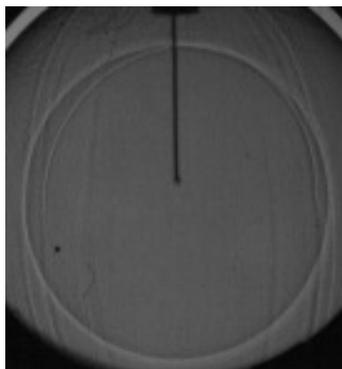
В таблице 1 приведены параметры смесей, волновые числа, начальные амплитуды и модели, лучше всего описывающие экспериментально наблюдаемый рост неоднородностей фронта пламени. В смеси с содержанием водорода 10 об.% для неоднородности с волновым числом 5.9 модели Л.Д. Ландау, Истратова–Либровича и С.С. Минаева с соавторами показывают близкие результаты, хорошо совпадающие с экспериментальными. Модель Пелсе–Клавина для плоского фронта пламени показывает значения, превышающие экспериментальные. Данное превышение может быть связано с неточностью определения длины Маркштейна и различием в значениях длины Маркштейна ограниченного и свобод-



(a)



(b)



(c)

Рисунок 11. Теневые фотографии распространения фронта пламени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 60 об.% в моменты времени 1 (a), 5 (b) и 10 мс (c).

но распространяющегося пламени [31]. Модель Г.И. Сивашинского с соавторами показывает завышенные результаты, хотя и учитывает рост длины волны неоднородности с увеличением среднего радиуса. Это можно объяснить применением сильно упрощенной зависимости скорости пламени от кривизны и растяжения, а также Аррениусовской кинетикой, которая недостаточно точно описывает горение бедных водородно-воздушных смесей. Модель М. Маталона с соавторами с учетом растяжения неоднородности с ростом среднего радиуса сильно переоценивает подавление роста за счет расширения продуктов сгорания. Согласно этой модели, неоднородность с волновым числом 5.9 должна затухать в смеси с содержанием водорода 10 об.% (см. рисунок 1), что противоречит экспериментальным наблюдениям.

Неоднородность с волновым числом 13.3 хорошо описывается моделями Истратова–Либровича, С.С. Ми-

наева с соавторами и М. Маталона с соавторами. Согласно модели М. Маталона с соавторами, неоднородность с волновым числом 13.3 растёт. Баланс неустойчивости и подавления роста за счет растяжения неоднородности дает расчетную зависимость близкую к экспериментальной. Модели Л.Д. Ландау, Пелсе–Клавина и Г.И. Сивашинского с соавторами показывают завышенные значения в связи с экспоненциальной зависимостью роста амплитуды от времени.

В смеси с содержанием водорода 20 об.% экспериментальная зависимость амплитуды неоднородностей с волновыми числами 34, 54 и 75.5 одинаково плохо описываются всеми моделями. Расчеты по моделям Л.Д. Ландау, Истратова–Либровича, Пелсе–Клавина, Г.И. Сивашинского с соавторами и М. Маталона с соавторами дают сильно завышенные результаты. Модель С.С. Минаева с соавторами показывает убывающую зависимость сильно ниже экспериментальной. Следует отметить, что обнаруженные неоднородности имеют высокие значения волнового числа и практически не демонстрируют роста амплитуды. Основным механизмом развития поверхности пламени в этих условиях является деление ячеек. Модели Г.И. Сивашинского с соавторами и С.С. Минаева с соавторами могут показать похожие результаты при учете всех гармоник, определяющих кривизну фронта пламени. Модели Л.Д. Ландау, Истратова–Либровича, Пелсе–Клавина и М. Маталона с соавторами не позволяют отслеживать динамику мультigarмонических форм неоднородностей.

В смеси с содержанием водорода 30 об.% экспериментальная зависимость амплитуды неоднородности с волновым числом 7.3 лучше всего описывается моделью М. Маталона с соавторами. Зависимости, вычисленные по моделям Л.Д. Ландау, Истратова–Либровича, Пелсе–Клавина и Г.И. Сивашинского с соавторами сильно выше экспериментальной в связи с заложенным в них экспоненциальным ростом амплитуды. Модель С.С. Минаева с соавторами показывает падение амплитуды на начальном этапе с последующим медленным ростом, а значения амплитуды сильно ниже экспериментальных. Такое несоответствие показывает необходимость учета влияния на значение длины Маркштейна не только состава горючей смеси, но и скорости растяжения пламени.

Экспериментальная зависимость амплитуды неоднородности с волновым числом 13.6 лежит между теоретическими зависимостями, вычисленными по моделям Истратова–Либровича и Пелсе–Клавина. На первом шаге экспериментальное значение амплитуды близко к вычисленным по моделям Пелсе–Клавина и Г.И. Сивашинского с соавторами. Следующие три экспериментальных значения близки к вычисленным по модели Пелсе–Клавина. Зависимость, полученная по модели М. Маталона с соавторами, несущественно ниже полученных по модели Истратова–Либровича. Зависимости, вычисленные по моделям Л.Д. Ландау и Г.И. Сивашинского с соавторами показывают значения, сильно превышающие экспериментальные, что доказывает ограниченную применимость моделей, основанных на разложении по малому параметру, к расчету длительного роста неоднородностей. Модель С.С. Минаева с соавторами, как и в предыдущем случае, показывает падение амплитуды

на начальном этапе с последующим медленным ростом и значения сильно ниже экспериментальных.

В смеси с содержанием водорода 40 об.% экспериментальная зависимость амплитуды неоднородности с волновым числом 9.7 лежит между теоретическими зависимостями, вычисленными по моделям Истратова–Либровича и М. Маталона с соавторами. Зависимость по модели С.С. Минаева с соавторами лежит незначительно ниже вычисленной по модели М. Маталона с соавторами, но существенно ниже экспериментальной. Теоретические зависимости, вычисленные по моделям Л.Д. Ландау, Пелсе–Клафина и Г.И. Сивашинского с соавторами, существенно выше экспериментальной.

В смеси с содержанием водорода 50 об.% экспериментальная зависимость амплитуды неоднородности с волновым числом 45.8 достаточно точно описывается моделью С.С. Минаева с соавторами. Зависимости, вычисленные по моделям Л.Д. Ландау, Истратова–Либровича, Пелсе–Клафина и Г.И. Сивашинского с соавторами, сильно выше экспериментальной. Модель М. Маталона с соавторами показывает падение амплитуды на начальном этапе с последующим медленным ростом, а значения амплитуды сильно ниже экспериментальных. Как было показано выше, модель М. Маталона с соавторами превышает радиус возникновения неустойчивости сферически расширяющегося пламени, что может быть вызвано отличием значений длины Маркштейна для пламени в канале и свободно расширяющегося.

5. ВЫВОДЫ

В работе проведена серия экспериментов по теневой визуализации сферически расширяющегося фронта пламени в изначально неподвижной водородно-воздушной смеси с концентрацией водорода 10–50 об.%.

Экспериментально получены зависимости амплитуды отдельных неоднородностей на фронте пламени.

Проведено сравнение экспериментальных зависимостей с теоретическими, рассчитанными по 6 теоретическим моделям из литературы. Показано, что каждая модель хорошо описывает рост амплитуды ячеек в определенном диапазоне составов горючей смеси и длин волн ячеек. Обнаружено, что выбор модели, лучше всего описывающей рост отдельной ячейки, зависит не только от состава смеси, но и от длины волны ячейки и среднего радиуса фронта пламени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Володин В В, Голуб В В, Ельянов А Е, Коробов А Е и Микушкин А Ю 2018 *Вестник ОИВТ РАН* **1** 78–81
2. Candel S M and Poinso T J 1990 *Combust. Sci. Technol.* **70** 1–15
3. Konnov A A and Dyakov I V 2005 *Exp. Therm. Fluid Sci.* **29** 901–907
4. Jiang L, Gu C, Zhou G, Li F and Wang Q 2020 *Exp. Therm. Fluid Sci.* **118** 110155
5. Володин В В, Гавриков А И, Голуб В В, Микушкин А Ю и Петухов В А 2019 *Вестник ОИВТ РАН* **2** 48–52
6. Golub V, Elyanov A, Korobov A, Mikushkin A, Petukhov V and Volodin V 2019 *Exp. Therm. Fluid Sci.* **109** 109845
7. Минаев С С 1992 *ФГВ* 35–39
8. Akkerman V, Law C K and Bychkov V 2011 *Phys. Rev. E* **83** 1–6
9. Demir S, Bychkov V, Chalagalla S H R and Akkerman V 2017 *Combust. Theory Modell.* **21** 997–1023
10. Teclu N 1891 *J. Prakt. Chem. (Leipzig)* **44** 246–255
11. Smithells A and Ingle H 1892 *J. Chem. Soc., Trans.* **61** 204–216
12. Darrieus G 2013 Propagation d'un front de flamme *Preprint*
13. Ландау Л Д 1944 *ЖЭТФ* **14** 240–244
14. Bunte K and Steding A 1928 *Gas- und Wasserfach* **71** 821–822
15. Coward H F and Hartwell F J 1932 *J. Chem. Soc.* 2676–2684
16. Denues A R T and Huff W J 1940 *J. Am. Chem. Soc.* **62** 3045–3047
17. Колодцев Х И и Хитрин Л Н 1937 *ЖТФ* **7** 194–202
18. А Ракипова Х, К Трошин Я и И Щёлкин К 1947 *ЖТФ* **17** 1397–1408
19. Зельдович Я Б и Розловский А И 1947 *ДАН СССР* **57** 365–372
20. Дроздов И П и Зельдович Я Б 1943 *ЖФХ* **17** 134–144
21. Markstein G H 1951 *J. Aeronaut. Sci.* **18** 199–220
22. Lewis B and von Elbe G 1951 *Combustion, Flames and Explosions of Gases* (New York: Academic Press)
23. Баренблатт Г И, Зельдович Я Б и Истратов А Г 1962 *ПМТФ* 21–26
24. Истратов А Г и Либрович В Б 1966 *ПМТФ* 67–78
25. Filyand L, Sivashinsky G and Frankel M 1994 *Physica D* **72** 110–118
26. Pelce P and Clavin P 1982 *J. Fluid Mech.* **124** 239–259
27. Минаев С С, Пирогов Е А и Шарыпов О В 1996 *ФГВ* 8–16
28. Addabbo R, Bechtold J K and Matalon M 2002 *Proc. Combust. Inst.* **29** 1527–1535
29. Sivashinsky G I 1977 *Acta Astronaut.* **4** 1177–1206
30. Elyanov A, Gavrikov A, Golub V, Mikushkin A and Volodin V 2022 *Process Saf. Environ. Prot.* **164** 50–56
31. Bradley D, Gaskell P H and Gu X J 1996 *Combust. Flame* **104** 176–198

О возможности оптической диагностики процессов лазерного ускорения электронов в плазме околоритической плотности

М. Е. Вейсман¹ 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: bme@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 6 декабря 2022 г.

Аннотация. Проведен анализ спектра синхротронного излучения электронов, совершающих бетатронные колебания и ускоряемых по механизму прямого лазерного ускорения в ионном канале, созданном мощным лазерным импульсом в плазме околоритической плотности. Показано, что характеристики спектра излучения отражают характерные параметры пространственных и энергетических распределений электронов. Это открывает возможность диагностики энергетического спектра электронов в плазменной мишени по спектру синхротронного излучения таких электронов, что важно ввиду возможных отличий такого спектра от спектра вылетевших из плазменной мишени электронов. <https://doi.org/10.33849/2022111>

1. ВВЕДЕНИЕ

Плазма околоритической плотности может быть получена при облучении малоплотной мишени из аэрогеля наносекундными предимпульсами мощных лазерных импульсов. Воздействие на такую плазму лазерного импульса с длиной много больше длины плазменной волны и с мощностью, превышающей критическую для релятивистской самофокусировки мощность, приводит к образованию в такой плазме полностью или частично свободного от электронов ионного канала, в котором по механизму прямого лазерного ускорения [1, 2] в квазистационарных электрических и магнитных полях могут эффективно ускоряться до энергий в десятки – сотни МэВ ступки электронов, заряд которых может достигать при этом величин порядка 1 мкКл [3, 4]. Такие ступки ускоренных электронов могут далее использоваться для создания мощных источников коротковолновых излучений [5]. В свою очередь, бетатронное излучение электронов, ускоряемых в ионном канале, может быть использовано для диагностики динамики таких электронов в канале и их энергетического спектра, который может отличаться от спектра электронов, вылетевших из плазменной мишени и зарегистрированных детектором.

В настоящей работе показано, что путем подбора параметров, характеризующих пространственные и энергетические распределения ускоряемых в ионном канале электронов, а также число таких электронов, возможно достаточно аккуратно описать спектр излучения, что и определяет возможности диагностики характеристик ускоряемых электронов.

В качестве тестового спектра использован спектр излучения электронов, полученный при помощи моделирования методом частиц в ячейке в работе [6] для параметров, соответствующих эксперименту [5]. В этом эксперименте использовался лазерный импульс с длиной волны 1.053 мкм, излучаемый лазером на неодимовом стекле, фокусируемый в эллиптическое пятно с диаметрами на половине интенсивности (12 ± 2) мкм и (18 ± 2) мкм. Энергия лазерного излучения на полувысоте фокального пятна E_{FWHM} составляла 17–22 Дж. Пиковая лазерная интенсивность дости-

гала 2.5×10^{19} Вт/см² при длительности 750 ± 250 фс. В качестве мишени использовались слои триацетатной целлюлозы объемной плотностью 2 мг/см³ и толщиной 300–400 мкм.

2. РАСЧЕТЫ СПЕКТРА И ПОДБОР ПАРАМЕТРОВ

Для разработки методов диагностики энергетического спектра и числа частиц или заряда ускоренных в ионном канале электронов проанализируем характеристики испускаемого этими электронами излучения в зависимости от их параметров. Для этого будем рассматривать число квантов $N_{0.1\%BW}$, излученных в частотный интервал 0.1% от частоты кванта ω , и рассчитывать зависимость $N_{0.1\%BW}(\omega)$.

Расчет проведем для условий, соответствующих эксперименту, описанному в работе [5]. В этом эксперименте основной лазерный импульс с интенсивностью 2.5×10^{19} Вт/см² и длительностью около 700 фс воздействовал на плазму с околоритической концентрацией электронов $n_{e,0} = 0.65n_c$ (где $n_c = m\omega_0^2/(4\pi e^2)$ — критическая концентрация, определяемая как концентрация электронов, при которой лазерная частота ω_0 сравнивается с плазменной частотой $\omega_p = \sqrt{4\pi n_e e^2/m}$; m и e — масса и заряд электронов, соответственно; в литературе чаще употребляется термин “плазма околоритической плотности” вместо “плазма с околоритической концентрацией электронов”). Сама плазма создавалась в мишени из тринитроцеллюлозы с помощью сверхзвуковой волны ионизации, генерируемой дополнительным наносекундным предимпульсом, воздействующим на мишень с характерной задержкой около 2–3 нс относительно последующего основного лазерного импульса [7]. Под действием основного лазерного импульса в плазме околоритической плотности создавался ионный канал длиной около 300 мкм, в котором по механизму прямого лазерного ускорения ускорялись электроны, захватываемые из плазмы.

Будем считать что электроны двигаются со скоростью, близкой к скорости света, вдоль оси Oz и совершают поперечные бетатронные колебания $x(\tau) = r_\beta \cos[\int_0^\tau \Omega_\beta(\tau') d\tau']$ вдоль оси Ox с частотой Ω_β и ампли-

тудой r_β . Будем также считать, что в силу изменения гамма-фактора γ_e и частоты бетатронных колебаний Ω_β излучение одного и того же электрона некогерентно на разных периодах колебаний, также как и излучение разных электронов, а кроме того, считаем, что относительное изменение Ω_β и γ_e мало на периоде $T_\beta = 2\pi/\Omega_\beta$. В этом случае, используя полученное в [8] выражение для энергии, излученной в телесный угол $d\Theta$ в интервал энергий квантов $\hbar d\omega$ за время T в направлении $0z$, получаем следующее выражение для $N_{0.1\%BW}$:

$$N_{0.1\%BW}(\omega, t) = 3 \cdot 10^{-3} \alpha_f (1 - \cos \theta_{ef}) \frac{N_e}{2\pi^3} \omega_{ef} \times \int_0^t dt' \int_0^\infty f_E(E, t') dE \times \int_0^{r_{max}} dr_\beta r_\beta f_e(r_\beta, t') \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^2 K_{2/3}^2\left(\frac{\omega}{\omega_c}\right), \quad (1)$$

где

$$\omega_c = \frac{3}{2} \omega_{ef} a_\beta, \quad \omega_{ef} = 2\gamma_e^2 \Omega_\beta, \quad a_\beta = \frac{\gamma_e \Omega_\beta r_\beta}{c},$$

$\alpha_f = e^2/(\hbar c)$; θ_{ef} — эффективный угол излучения, который в ниже приведенных расчетах был равным $\pi/4$; при выводе (1) предполагалось, что параметр Виглера $a_\beta \gg 1$; эффективное число электронов N_e рассчитывалось как

$$N_e \approx \pi r_\sigma^2 c t_{ef} n_{e,0} \mu_{acc}, \quad (2)$$

где $n_{e,0}$ — среднее значение первоначальной концентрации электронов в плазме, μ_{acc} — эффективная доля ускоренных электронов в ионном канале, t_{ef} — эффективное время ускорения электронов, которое для обсуждаемых параметров было равно $t_{ef} = 100T_0$, где T_0 — лазерный период; r_σ — характерная амплитуда бетатронных колебаний, при этом распределение электронов по амплитудам их бетатронных колебаний описывалось как

$$f_e(r_\beta) = [\pi r_\sigma^2]^{-1} \exp[-(r_\beta/r_\sigma)^2], \quad (3)$$

$$r_\sigma(t) = r_{\sigma,0} (T_0/T_2(t))^{1/4};$$

распределение электронов по энергиям описывалось как

$$f_E(E, t) = dst \frac{\exp(-E/T_1) + \varkappa \exp(-E/T_2)}{T_1 + \varkappa T_2}, \quad (4)$$

$$T_i(t) = T_0 + (T_{i,max} - T_0)(t/t_{ef})^{0.3}, \quad i = 1, 2, \quad (5)$$

где T_0 — температура электронов в начале ускорения, T_1 и T_2 — эффективные температуры “тепловых” и “надтепловых” электронов, соответственно, \varkappa — доля надтепловых электронов. Частота бетатронных колебаний описывалась как

$$\Omega_\beta = C_{\Omega_\beta} \Omega_{\beta,max}, \quad \Omega_{\beta,max} = \omega_p / \sqrt{2\gamma_e}, \quad (6)$$

где $\Omega_{\beta,max}$ — частота бетатронных колебаний в полно-

стью свободном от электронов канале [9] в относительно разреженной плазме, концентрация электронов в котором много меньше критической.

На рисунке 1 показаны рассчитанные для условий вышеуказанного эксперимента [5] по вышеприведенным формулам (1)–(6) зависимости $N_{0.1\%BW}(\omega)$ при различных расчетных параметрах, показанных на легенде и указанных в таблице 1. Точечными маркерами показаны данные численных PIC расчетов работы [6]. Расчетные параметры, соответствующие варианту 1 таблицы 1, отвечают наилучшему согласию со спектром, полученном при численном моделировании методом частиц в ячейках (PIC методом).

Из рисунка 1 следует, что особенности спектра синхротронного излучения, наблюдаемые в PIC-расчетах, можно описать при помощи вышеописанной простой модели (1) с распределением (3) электронов по амплитудам их бетатронных колебаний и двухтемпературным энергетическим распределением вида (4). При этом низкоэнергетичная часть функции распределения электронов по энергиям (4) с температурой T_1 в наибольшей степени влияет на часть спектра излучения левее энергии квантов $\hbar\omega_c$, а высокоэнергетичная часть функции распределения электронов по энергиям (4) с температурой T_2 наиболее значительно влияет на часть спектра с $\hbar\omega > \hbar\omega_c$.

3. ВЫВОДЫ

Несмотря на сложность процессов, происходящих при воздействии на плазму околоритической плотности мощного лазерного излучения с длительностью, превышающей период плазменной волны и с мощностью, превышающей критическую для релятивистской самофокусировки, приведенный анализ показывает, что рассмотренная модель с несколькими параметрами позволяет достаточно аккуратно описать спектр излучения ускоренных в образующемся ионном канале электронов. Это указывает на возможность проводить оценки по спектру излучения таких электронов их энергетических и пространственных характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pukhov A, Sheng Z M and Meyer-ter Vehn J 1999 *Physics of Plasmas* **6** 2847–2854 (*Preprint* <https://doi.org/10.1063/1.873242>)
2. Arefiev A V, Khudik V N, Robinson A P L, Shvets G, Willingale L and Schollmeier M 2016 *Physics of Plasmas* **23** 056704 (*Preprint* <https://doi.org/10.1063/1.4946024>)
3. Rosmej O N, Gyrdymov M, Günther M M, Andreev N E, Tavana P, Neumayer P, Zähler S, Zahn N, Popov V S, Borisenko N G, Kantsyrev A, Skobliakov A, Panyushkin V, Bogdanov A, Consoli F, Shen X F and Pukhov A 2020 *Plasma Physics and Controlled Fusion* **62** 115024
4. Pugachev L, Andreev N, Levashov P and Rosmej O 2016 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **829** 88 – 93
5. Rosmej O N, Shen X F, Pukhov A, Antonelli L, Barbato F, Gyrdymov M, Günther M M, Zähler S, Popov V S, Borisenko N G and Andreev N E 2021 *Matter and Radiation at Extremes* **6** 048401
6. Shen X F, Pukhov A, Günther M M and Rosmej O N 2021 *Applied Physics Letters* **118** 134102

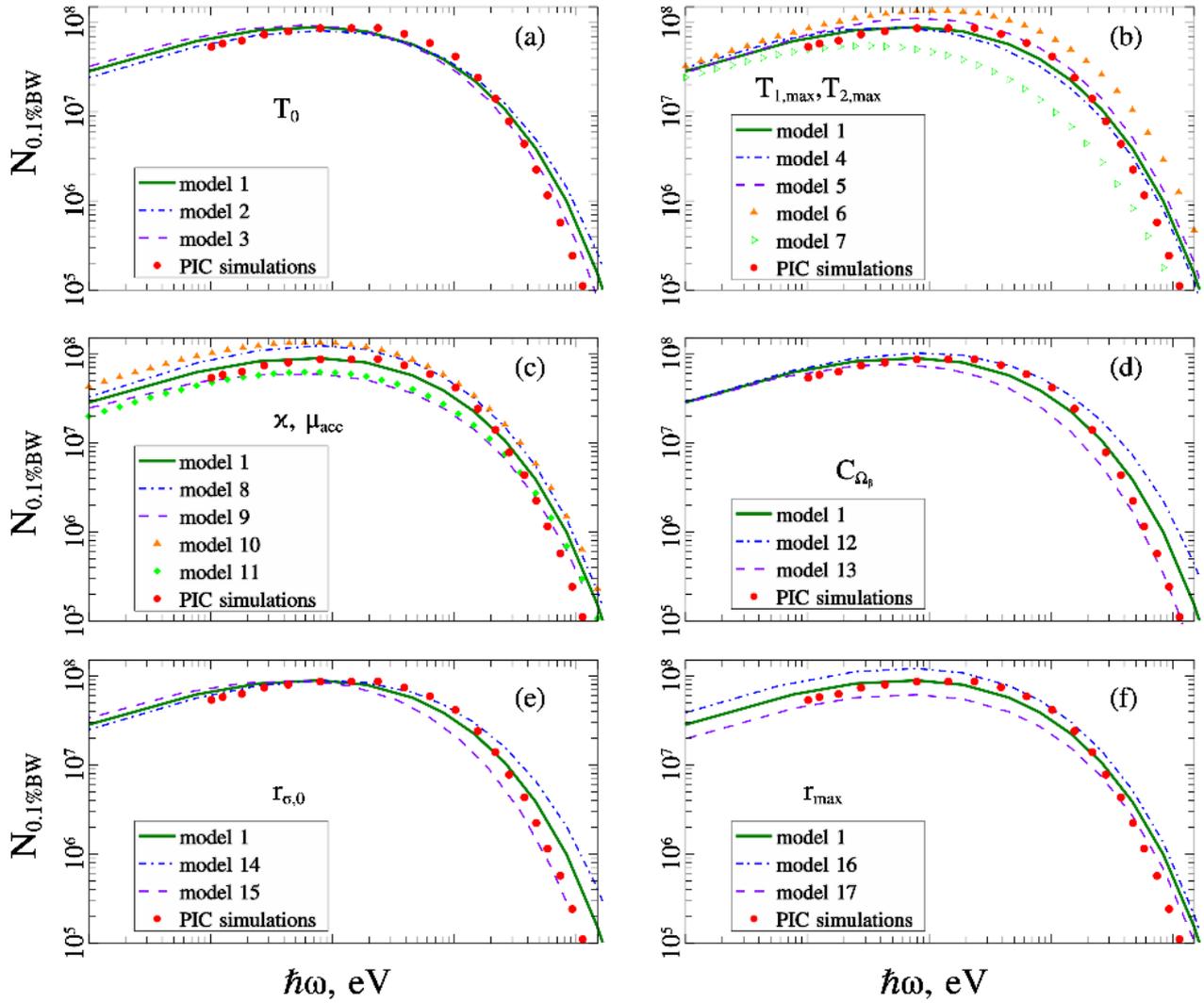


Рисунок 1. Спектр синхротронного излучения: число квантов, испущенных в частотном интервале 0.1% от частоты ω , в зависимости от ω . Точками обозначен численный расчет методом частиц в ячейке работы [6]. На других кривых показаны расчеты по аналитической модели, представленной в данной работе, для параметров, указанных в таблице 1 для соответствующих моделей 1–17, см. легенду. Остальные параметры указаны в тексте. Параметры, которые варьируются в соответствующих подрисунках, указаны над легендой.

7. Rosmej O N, Andreev N E, Zaechter S, Zahn N, Christ P, Borm B, Radon T, Sokolov A, Pugachev L P, Khaghani D, Horst F, Borisenko N G, Sklizkov G and Pimenov V G 2019 *New Journal of Physics* **21** 043044

8. Esarey E, Shadwick B A, Catravas P and Leemans W P 2002 *Phys. Rev. E* **65** 056505

9. Khudik V, Arefiev A, Zhang X and Shvets G 2016 *Physics of Plasmas* **23**

№ модели	T_0 , eV	$T_{1,max}$, eV	$T_{2,max}$, eV	\varkappa	μ_{acc}	$C_{\Omega\beta}$	$r_{\sigma,0}$, μm	r_{max} , μm
1	0.2	2	8	0.2	0.1	0.7	3	6
2	0.4	2	8	0.2	0.1	0.7	3	6
3	0.1	2	8	0.2	0.1	0.7	3	6
4	0.2	3	8	0.2	0.1	0.7	3	6
5	0.2	1	8	0.2	0.1	0.7	3	6
6	0.2	2	10	0.2	0.1	0.7	3	6
7	0.2	2	6	0.2	0.1	0.7	3	6
8	0.2	2	8	0.4	0.1	0.7	3	6
9	0.2	2	8	0.1	0.1	0.7	3	6
10	0.2	2	8	0.2	0.15	0.7	3	6
11	0.2	2	8	0.2	0.07	0.7	3	6
12	0.2	2	8	0.2	0.1	0.8	3	6
13	0.2	2	8	0.2	0.1	0.6	3	6
14	0.2	2	8	0.2	0.1	0.7	4	6
15	0.2	2	8	0.2	0.1	0.7	2	6
16	0.2	2	8	0.2	0.1	0.7	3	7
17	0.2	2	8	0.2	0.1	0.7	3	5

Таблица 1. параметры расчетов для разных моделей 1 – 17 (1-й столбец). Прямоугольными рамками выделены параметры, отличающиеся от соответствующих параметров модели №1 (1-я строка таблицы)

Лазерно-плазменный инжектор сгустка электронов, генерируемого ультрарелятивистским лазерным импульсом

С. В. Кузнецов¹, И. Р. Умаров^{1,2} 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 5 декабря 2022 г.

Аннотация. С помощью аналитических оценок и 3D PIC-моделирования проведено исследование лазерно-плазменного инжектора электронов, основанного на механизме самоинжекции и ускорения электронов в кильватерной волне ультрарелятивистского лазерного импульса, проходящего через размытую границу плазменной мишени. Показано, что при подобранных должным образом параметрах лазерного импульса и плазмы возможен квазиодномерный режим распространения лазерного импульса в плазме мишени, при котором процесс генерации электронного сгустка обладает свойствами, близкими к предсказываемыми одномерной теорией. <https://doi.org/10.33849/2022112>

Практическим результатом исследований и экспериментов в области лазерно-плазменного ускорения, достигнутым в настоящее время, является успешная демонстрация ускорения сгустка электронов до энергии в несколько ГэВ на расстоянии порядка 10 см [1], что предоставляет многообещающий потенциал в создании компактных установок, способных производить сгустки высокоэнергичных электронов, необходимые для многих приложений. Однако задача получения ускоренного сгустка высокоэнергичных электронов, обладающего необходимыми характеристиками — достаточно малым ($\sim 1\%$ и менее) относительным разбросом по энергии, достаточно большим зарядом (~ 10 пКл и более) и малой расходимостью или поперечным эмиттансом (~ 1 мм-мрад и менее) — в настоящее время является нерешенной.

В значительной степени характеристики пучка ускоренных электронов на выходе из лазерно-плазменного ускорителя определяются еще на стадии их инжекции в ускоряющую кильватерную волну. Поэтому возможность контроля над процессом инжектирования электронов и управления им имеет очень большое значение для получения сгустков ускоренных электронов требуемых параметров.

Самоинжекция электронов при распространении лазерного импульса по неоднородной плазме издавна привлекает к себе внимание тем обстоятельством, что этот процесс зависит от профиля плазмы, изменяя который можно влиять на характеристики инжектируемого сгустка. В работе [2] было показано, что в процессе самоинжекции электронов в кильватерное поле лазерного импульса, распространяющегося в bubble-режиме, можно условно выделить две стадии. На первой в начале процесса самоинжекции, когда в результате самофокусировки лазерного импульса происходит опрокидывание кильватерной волны, электроны захватываются в ускоряемый сгусток посредством механизма продольной самоинжекции, а затем, на второй стадии, — за счет поперечной. При этом выяснено, что продольная инжекция всегда приводит к гораздо более стабильному ускорению и более качественным электронным пучкам. Аналогичный вывод следует из исследования, проведенного

в работе [3], в которой посредством численного моделирования наблюдалась контролируемая инжекция электронов в четко определенную фазу кильватерного поля лазерного импульса, взаимодействующего с мишенью из разреженной плазмы с восходящим профилем плотности, за которым следует плато. Было показано, что при достаточно большом диаметре лазерного фокуса процесс самоинжекции происходит в квазиодномерном режиме, в котором доминирует механизм продольной самоинжекции электронов, приводящий к формированию чрезвычайно компактных (аттосекундного масштаба длительности) электронных сгустков с зарядом порядка нанокulon.

Лазер петаваттной мощности, запланированный к постройке в Нижнем Новгороде, за счет увеличения поперечных размеров фокусного пятна (~ 40 мкм и более) при сохранении релятивистской интенсивности лазерного излучения в нем позволяет поставить на рассмотрение и исследование проект инжектора на основе механизма квазиодномерного режима продольной самоинжекции для генерации сгустков электронов, предназначенных для ускорения в лазерно-плазменном ускорителе. В рамках данного исследования рассматривается такой проект в направлении поиска наиболее оптимальной схемы инжектирования электронов в ускоряющую кильватерную волну лазерного импульса.

1. ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГЕНЕРАЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО СГУСТКА В ОДНОМЕРНОЙ ГЕОМЕТРИИ

На начальном этапе определения характеристик электронного сгустка, генерируемого лазерным импульсом при взаимодействии с полуограниченной плазмой в 3D-геометрии, воспользуемся результатами теоретического исследования этого процесса в одномерной геометрии, представленными в работах [4–6]. В этих работах для простоты аналитического исследования рассматривалось в одномерной геометрии движение электронов плазмы под действием циркулярно-поляризованного лазерного импульса, нормально (вдоль оси z) падающего

на границу плазмы. Соответствующие уравнения движения в этом случае имеют вид:

$$\frac{dz}{dt} = u = \frac{p/m}{\sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2} + \left(\frac{eA}{mc^2}\right)^2}}, \quad (1)$$

$$\frac{dp}{dt} = |e| \frac{\partial \phi}{\partial z} - mc^2 \frac{\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{eA}{mc^2}\right)^2}{2\sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2} + \left(\frac{eA}{mc^2}\right)^2}}, \quad (2)$$

где $A(z, t)$ — амплитуда огибающей векторного потенциала лазерного импульса, $\phi(z, t)$ — скалярный потенциал поля разделения зарядов, p и u — импульс и скорость электрона. Циркулярная поляризация лазерного импульса была выбрана потому, что такая поляризация лазерного излучения позволяет исключить необходимость усреднения по его частоте, которое в релятивистских уравнениях не может быть выполнено точно.

Теоретическое исследование решения уравнений (1, 2) показало, что в основе явления генерации электронного сгустка лазерным импульсом лежит процесс пересечения траекторий электронов, совершающих продольные осцилляции в результате воздействия на них лазерного импульса. Пересечение траекторий электронов приводит к опрокидыванию кильватерной волны, перемешиванию электронов и захвату их в ускоряющее поле кильватерной волны. Таким образом, опрокидывание кильватерной волны и генерация электронных сгустков лазерным импульсом являются взаимосвязанными процессами.

Важной особенностью процесса генерации сгустка при опрокидывании кильватерной волны является то, что он автоматически прекращается, когда заряд сгустка достигает такой величины, что его поле полностью гасит кильватерное поле лазерного импульса на тыльной части электронного сгустка. В результате в приближении одномерной геометрии данный механизм генерации электронных сгустков обеспечивает в них консолидацию электронов в физическом и энергетическом пространствах.

На рисунках 1 и 2 в качестве примера показано распределение электронов по длине сгустка и в энергетическом пространстве для лазерного импульса, огибающая которого на границе плазмы имеет вид:

$$a = a_0 \cos((t - t_0)/\tau_L)^2 \Theta(\pi\tau_L/2 - |t - t_0|). \quad (3)$$

Здесь $a_0 = |e|A_0/(mc^2) = 6.7$ — безразмерная амплитуда лазерного импульса с длительностью на половине его высоты по интенсивности $\tau_{FWHM} = 12$ фс, где $\tau_{FWHM} = 1.143\tau_L$. Длина волны высокочастотного заполнения импульса равна $\lambda = 1$ мкм, плотность плазмы на плато ее плотности обеспечивает величину гамма-фактора кильватерной волны лазерного импульса $\gamma_{ph} = 2\pi c/(\lambda\omega_p) = 10$, где c — скорость света, ω_p — плазменная частота. Распределения на рисунках 1, 2 представлены в тот момент времени, когда энергия электронов сгустка приближается к значению ~ 400 МэВ.

Рисунок 1 (левая ось ординат) демонстрирует нормированную на единицу функцию распределения плотности электронов в сгустке $n(k_p z)$ по его длине, где $k_p = \omega_p/c$. Вид данного распределения (черная линия) свидетельствует, что при опрокидывании кильватерной волны, самоинжекции и ускорении в ней электронов они компактно группируются в пространстве около электрона-лидера, возглавляющего головную часть сгустка. Плотность электронов, существенно отстаю-

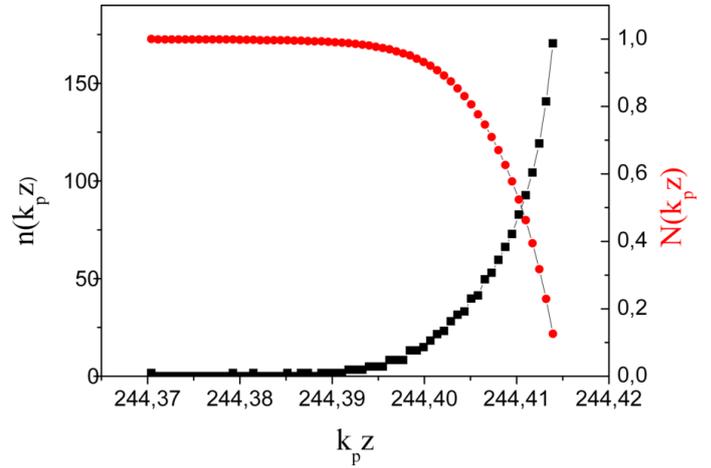


Рисунок 1. Распределение электронов по длине сгустка.

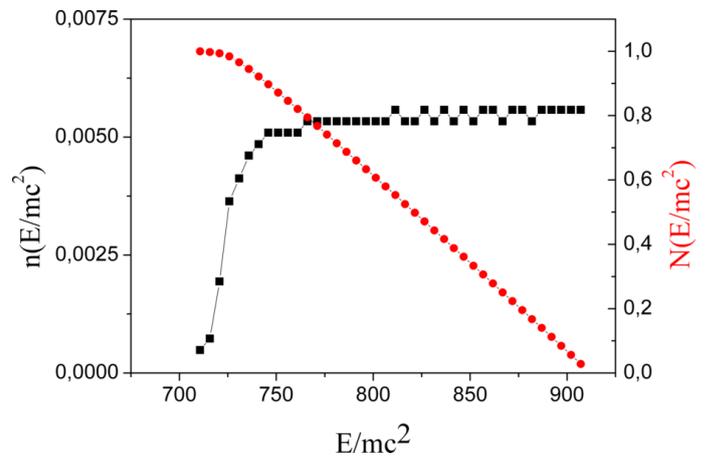


Рисунок 2. Распределение электронов в энергетическом пространстве.

щих от лидера, быстро падает до мало значимых значений, что подтверждает практически не изменяющаяся на большом удалении от электрона-лидера величина $N(k_p z) = k_p \int_{k_p z}^{k_p z_{lid}} n(k_p z') dz'$ (красная линия), соответствующая интегралу функции распределения плотности частиц, верхним пределом которого является положение электрона-лидера z_{lid} .

Аналогично на рисунке 2 показано распределение электронов в энергетическом пространстве (черная линия), в котором наибольшую энергию имеет электрон-лидер. Следующие за ним электроны, имеющие меньшую энергию, образуют платообразный спектр, плоская вершина которого занимает диапазон энергий значительно меньший, чем средняя энергия электронов в сгустке. Электроны с меньшими энергиями образуют шлейф, который несущественно влияет на среднюю энергию электронов в сгустке, так как количество их незначительно, о чем свидетельствует асимптотический выход на постоянное значение интеграла количества электронов по энергетическому спектру, верхним пределом в котором является электрон-лидер.

Важным результатом теоретического исследования проведенного в работах [4, 5], является формула:

$$\sigma_{tr} \sim -|e|n_0 k_p^{-1} \sqrt{2(E_{os}/(mc^2) - \gamma_{ph})}, \quad (4)$$

позволяющая оценить плотность заряда на единицу поперечного сечения сгустка в зависимости от энергии E_{os} продольных осцилляций электронов, вызванных взаимодействием с лазерным импульсом, и γ_{ph} — гамма-фактора кильватерной волны. Из формулы (4) в явном виде следует, что процесс генерации электронного сгустка имеет пороговый характер, т.к. реализуется лишь при превышении энергии продольных осцилляций электронов порогового значения $E_{os,th} = mc^2\gamma_{ph}$. Из формулы (4) также следует, что заряд сгустка зависит от величины превышения порога (надпороговости), что позволяет посредством изменения мощности лазерного излучения управлять величиной заряда генерируемого сгустка электронов.

2. ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ГЕНЕРИРУЕМОГО СГУСТКА ЭЛЕКТРОНОВ В 3D-ГЕОМЕТРИИ НА ОСНОВЕ ОДНОМЕРНОЙ МОДЕЛИ

Использование результатов одномерной теории для оценки параметров генерируемого электронного сгустка лазерным импульсом с огибающей, имеющей конечный поперечный размер w , возможно в том случае, если характерная ширина лазерного импульса w достаточно велика, так что движение электронов плазмы можно считать близким к одномерному [7, 8]

$$k_p w \gg 2\sqrt{a_0}. \quad (5)$$

В таком квазиодномерном режиме процесс опрокидывания кильватерной волны и самоинжекции электронов, находящихся на некотором расстоянии r от оси симметрии лазерного импульса, зависит от величины амплитуды векторного потенциала огибающей лазерного импульса на этом же расстоянии, поскольку она, форма лазерного импульса и его групповая скорость (гамма-фактор) определяют энергию продольных осцилляций электронов. Для кильватерной волны, возбуждаемой ультрарелятивистским лазерным импульсом $a_0 \gg 1$, в одномерной геометрии связь между энергией осцилляции E_{os} электронов в этой волне и максимумом ее потенциала с хорошей точностью задается формулой:

$$E_{os} = mc^2(1 + |e|\phi_{max}/(mc^2))/2, \quad (6)$$

в которой, в свою очередь, кильватерный потенциал зависит от амплитуды и длительности лазерного импульса. Связь амплитуды кильватерного потенциала ϕ_{max} с амплитудой лазерного импульса a_0 является асимптотически линейной $|e|\phi_{max}/(mc^2) \approx \eta a_0$, в которой коэффициент $\eta \leq 1$ зависит от длительности лазерного импульса, плотности плазмы через гамма-фактор кильватерной волны и должен определяться из численных расчетов.

В качестве примера подобного расчета выберем лазерный импульс с длительностью $\tau_{FWHM} = 20$ фс, распространяющийся в плазме, плотность которой при длине волны импульса $\lambda = 1$ мкм определяет значение гамма-фактора $\gamma_{ph} = 8$. При заданных значениях длины лазерного импульса, его частоты и плотности плазмы только изменение по радиусу амплитуды осесимметричного лазерного импульса будет влиять на энергию продольных колебаний электронов, на-

ходящихся на расстоянии r от его оси. В численном моделировании в одномерной геометрии процесса взаимодействия лазерного импульса с электронами плазмы удобно сначала определить пороговое значение a_{th} амплитуды лазерного импульса, при котором возбуждаются продольные осцилляции электронов с энергией равной пороговому значению $E_{os,th} = mc^2\gamma_{ph}$. Тогда зависимость энергии продольных осцилляций электронов от амплитуды лазерного импульса в окрестности значений амплитуд, представляющих интерес в плане генерации сгустков электронов, можно представить в виде $E_{os}(a_0) = \gamma_{ph} + \eta(a_0 - a_{th})$, в котором коэффициент η при линейном члене можно определить из расчета процесса генерации сгустка при каком-то фиксированном $a_0 > a_{th}$. Конкретно для лазерного импульса с вышеприведенными параметрами получается $a_{th} = 7.36$ — амплитуда лазерного импульса, соответствующая пороговой энергии, $\eta = 1.41$.

Применяя полученные результаты к лазерному импульсу в 3D-геометрии, имеющему характерную ширину в поперечном направлении w (полуширина по уровню $1/e^2$ по интенсивности), приходим к выводу, что при заданном поперечном размере w лазерного импульса радиус r_b генерируемого электронного сгустка и величина надпороговости лазерного импульса $\Delta a = a_0 - a_{th}$ не являются независимыми, т.к. поперечный размер сгустка определяется фактом отсутствия самоинжекции фоновых электронов плазмы на крыльях сгустка. Соответствующее соотношение имеет вид:

$$a_0 \exp\left(-\frac{r_b^2}{w^2}\right) = a_{th}. \quad (7)$$

Если имеется предпочтение в желаемом поперечном размере сгустка r_b , то соответствующая необходимая надпороговость процесса определяется формулой

$$\Delta a \approx a_{th} \left(\frac{r_b}{w}\right)^2 \ll a_{th}. \quad (8)$$

Есть и обратная формула $r_b = w\sqrt{\Delta a/a_{th}}$ — характерный поперечный размер генерируемого сгустка r_b в зависимости от величины надпороговости, если задается эта величина.

Оценочная величина заряда генерируемого сгустка также выражается через его радиус или величину надпороговости:

$$Q_{th} \approx \frac{40\sqrt{\eta a_{th}}}{\gamma_{ph}} \lambda_{[мкм]} \left(\frac{\lambda}{w}\right) \left(\frac{r_b}{\lambda}\right)^3 [пКл], \quad (9)$$

где r_b — желаемый радиус сгустка, при небольшой надпороговости, определяемой из (8).

Одномерная теория позволяет оценить также относительный разброс по энергии в сгустке:

$$\frac{\Delta E}{E} \approx \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\eta \Delta a}{\gamma_{ph} - 1}} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\eta a_{th}}{\gamma_{ph} - 1}} \frac{r_b}{w}. \quad (10)$$

Используя формулы (7–10), получаем, что для генерации электронного сгустка с поперечным радиусом $r_b = 5$ мкм и зарядом $Q_{tr} = 50$ пКл (характеристики, желательные для ускоряющей стадии) в плазме с плот-

ностью, соответствующей гамма-фактору $\gamma_{\text{ph}} = 8$, лазерный импульс длительности $\tau_{\text{FWHM}} = 20$ фс должен иметь амплитуду $a_0 = 7.47$ и поперечный характерный размер $w/\lambda = 40$.

Для генерации сгустка с такими характеристиками оцениваемая необходимая мощность задающего процесс генерации лазерного импульса составляет ~ 4 ПВт. Надпороговость процесса генерации $\Delta a \approx 0.11$. Ожидаемый разброс по энергии между электронами сгустка $\sim 5\%$, средняя энергия электронов согласно расчетам в одномерной геометрии может быть 1 ГэВ и более.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ 3D-МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГЕНЕРАЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО СГУСТКА

Исследование процесса генерации электронного сгустка при прохождении лазерного импульса через границу плазмы в 3D-геометрии было проведено посредством трехмерного численного моделирования методом частиц в ячейках (Particle in Cell).

Распространявшийся вдоль оси OY импульс взаимодействовал с водородной плазмой с максимальной концентрацией электронов $n_0 = 1.72 \times 10^{19}$ см $^{-3} = 0.0165n_{\text{cr}}$. Профиль плотности плазмы имел максимальную концентрацию электронов на протяжении от $y = 100$ мкм до $y = 250$ мкм. Границы раздела плазмы с вакуумом были представлены переходными слоями вида $\exp(-(y-100)^2/(2\sigma^2))$ и $\exp(-(y-250)^2/(2\sigma^2))$ с $\sigma = 25$ мкм. Подобный профиль плазмы в общих чертах отражает результат взаимодействия лазерного импульса со сверхзвуковой газовой струей, ионизация которой происходит на переднем фронте лазерного импульса.

Лазерный импульс был линейно-поляризованным. Его огибающая высокочастотного заполнения имела вид

$$a = a_0 \exp\left(-2 \ln 2 \frac{t^2}{\tau_{\text{FWHM}}^2}\right) \exp\left(-\frac{r^2}{w^2}\right)$$

с безразмерной амплитудой $a_0 = |e|A_0/(mc^2) = 10.6$, длительностью $\tau_{\text{FWHM}} = 25$ фс, длиной волны $\lambda = 1$ мкм, размером фокального пятна $w = 40$ мкм (полуширина по уровню $1/e^2$ по интенсивности). Соответствующие энергия и пиковая мощность лазерного импульса равнялись $\epsilon = 102$ Дж и $P = 3.8$ ПВт. Импульс имел фокусировку на начало расчетной области.

Для моделирования использовался программный комплекс PIConGPU [9]. Размер области моделирования составлял $720\Delta x \times 1300\Delta y \times 720\Delta z$ с пространственными шагами $\Delta x = \Delta z = \lambda/4$ поперек направления распространения лазерного импульса и $\Delta y = \lambda/24$ вдоль направления распространения лазерного импульса. Поляризация лазерного импульса была направлена вдоль оси OX . Число частиц в ячейке равнялось двум для электронов и одной для ионов.

Рисунки 3 и 4 наглядно демонстрируют процесс генерации сгустка электронов при прохождении лазерного импульса через плазменный слой. Возмущение плотности электронов плазмы, представленное на рисунке 3 для различных моментов времени ($T_0 = 2\pi/\omega$), показывает генерацию релятивистской кильватерной волны позади лазерного импульса. При этом из рисунка 3 видно, что имеется область, в которой плотность электро-

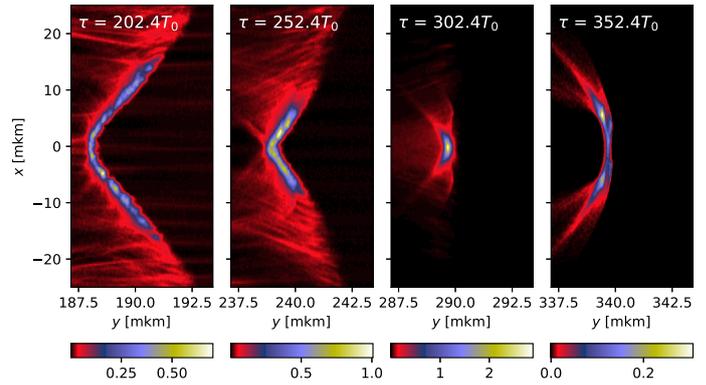


Рисунок 3. Распределение плотности электронов плазмы, нормированной на критическую плотность, в различные моменты времени в плоскости (x, y) .

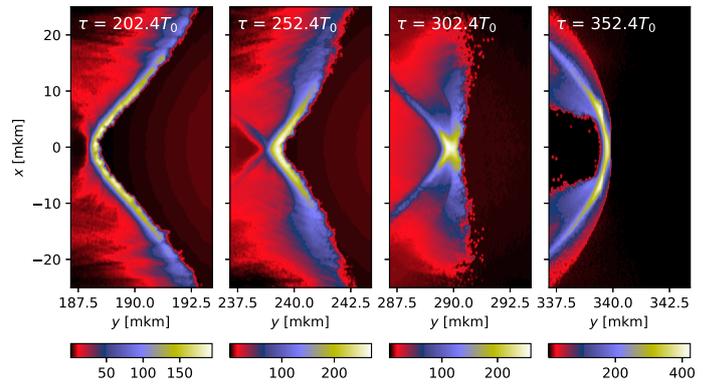


Рисунок 4. Безразмерная энергия электронов плазмы $\gamma_e = E_e/mc^2$ в различные моменты времени в зависимости от их положения на плоскости (x, y) .

нов намного превышает фоновую плотность электронов в мишени. Сопоставление рисунков 3 и 4 приводит к выводу, что эту область занимают электроны плазмы, которые захватились в процессе самоинжекции в кильватерную волну лазерного импульса и ускоряются в ней, поскольку их энергия увеличивается с течением времени при распространении кильватерной волны лазерного импульса по мишени. Из рисунка 3 также следует, что режим генерации кильватерной волны и электронного сгустка близок к квазиодномерному. Величина электрического поля лазерного импульса с увеличением расстояния от его оси уменьшается, что приводит к уменьшению длины нелинейной плазменной волны. Заметим также, что толщина слоя захваченных и ускоряемых электронов мала в сравнении с поперечными размерами сгустка, что тоже согласуется с представлением о квазиодномерности процесса генерации сгустка электронов при выбранных параметрах лазерного импульса, удовлетворяющих условию (5).

Представляет интерес сопоставить энергетический спектр электронов ускоренного сгустка в 3D-геометрии с одномерным случаем. На рисунке 5 представлен такой спектр для момента времени $352.4T_0$, когда электроны сгустка при взаимодействии с 3D-мишенью набрали значительную энергию в несколько сот МэВ.

Сравнение рисунков 2 и 5 показывает их сходство в том, что в области максимальных энергий спектра плотность ускоренных электронов резко падает к нулю,

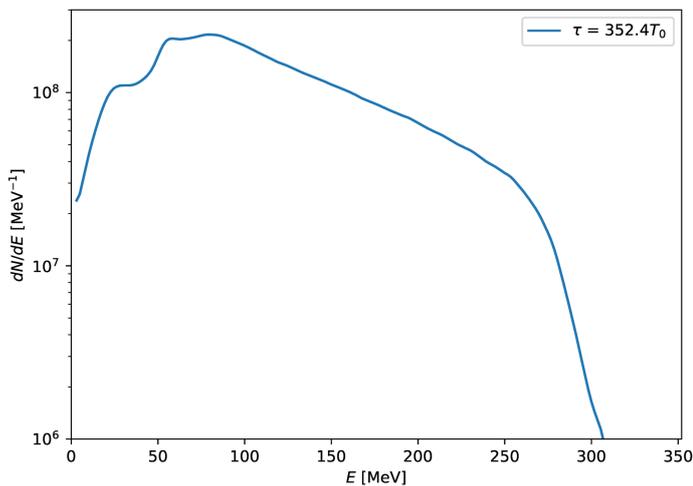


Рисунок 5. Энергетический спектр электронов сгустка для момента времени $352.4T_0$.

т.е. в обоих случаях спектр не имеет характера максвелловского распределения электронов по энергии. Различие спектров наблюдается в области минимальных значений энергии электронов сгустка. В одномерном случае в спектре отсутствует значимое количество электронов, имеющих энергию много меньшую, чем электрон-лидер. В случае 3D-геометрии спектр демонстрирует значительное присутствие в сгустке электронов с очень малыми энергиями. Связано это с тем, что вблизи оси лазерного импульса и на периферии области опрокидывания кильватерной волны процесс самоинжекции электронов в кильватерную волну и ускорения в ней начинается в разные моменты времени. В результате этого величина набранной электронами энергии в разных частях области его формирования различается.

Однако стоит заметить, что и в случае спектра в 3D-геометрии на рисунке 5 намечается отрыв по энергии основной массы электронов от малоэнергичных электронов хвоста спектра. Можно предположить, что если взять мишень большей толщины, в которой процесс ускорения мог бы продолжаться далее, то формирование обособленного, хотя и довольно широкого энергетического спектра, стало более очевидным. Данное

обстоятельство будет предметом дальнейшего исследования при разработке проекта лазерно-плазменного инжектора.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В работе посредством аналитических оценок и численного моделирования проведено исследование лазерно-плазменного инжектора электронов, основанного на механизме самоинжекции и ускорения электронов в кильватерной волне ультрарелятивистского лазерного импульса, проходящего через размытую границу плазменной мишени. Проведено сравнение результатов, следующих из теоретических исследований в одномерной геометрии, с результатами моделирования в 3D-геометрии. Найдено, что при подобранных должным образом параметрах лазерного импульса и плазмы возможен квазиодномерный режим распространения лазерного импульса в плазме мишени, в котором возможен процесс генерации электронного сгустка в условиях близких к тем, которые предсказывает одномерная теория. Показано, что энергетический спектр ускоренных электронов сгустка при генерации его в 3D-мишени сохраняет ряд важных качественных характеристик спектра, получаемого в одномерной геометрии, а именно имеет форму близкую к платообразной и показывает тенденцию к энергетическому выделению электронов сгустка из основной массы фоновых электронов плазмы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gonsalves A J *et al* 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 084801
2. Corde S, Ta Phuoc K, Lambert G, Fitour R, Malka V, Rousse A, Beck A and Lefebvre E 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 1–48
3. Li F Y, Sheng Z M, Liu Y, Meyer-ter Vehn J, Mori W B, Lu W and Zhang J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 135002
4. Кузнецов С В 2016 *ЖЭТФ* **150** 195–213
5. Кузнецов С В 2018 *Квантовая электроника* **48** 945–953
6. Кузнецов С В 2019 *Письма в ЖТФ* **45** 48–51
7. Esarey E, Schroeder C B and Leemans W P 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 1229–1285
8. Костюков И Ю и Пухов А М 2015 *Успехи физической наук* **185** 89–96
9. Bura H, Widera R, Hönig W, Juckeland G, Debus A, Kluge T, Schramm U, Cowan T E, Sauerbrey R and Bussmann M 2010 *IEEE Transactions on Plasma Science* **38** 2831–2839

Технологии снижения выбросов CO₂ в атмосферу при использовании природного газа в теплоэнергетике

К. А. Гордин, М. В. Синкевич, А. С. Косой, О. С. Попель и Л. Е. Вендланд
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: smvmikl@mail.ru

Статья поступила в редакцию 8 декабря 2022 г.

Аннотация. Ископаемые виды топлива составляют значительную часть мировых энергетических ресурсов, и, вероятно, так будет в течение ближайших десятилетий. Усилия мирового научного сообщества по существенному снижению выбросов углекислого газа (CO₂) для смягчения глобальных климатических изменений критически значимо для продолжения использования ископаемых топлив в энергетике. Даже в самых умеренных сценариях развития мировой энергетики в течение 2030–2050 годов доли угля и нефти будут основательно сокращены в энергобалансе, и только потребление природного газа может немного подрасти к 2050 году. Анализ сценариев потребления ископаемого топлива в мировой энергетике показывает, что, наиболее вероятно, новое поколение энергетического оборудования больших мощностей будет использовать, в первую очередь, природный газ. Поэтому основное внимание в работе было уделено рассмотрению технологий улавливания CO₂ при использовании природного газа в энергетике. Проведен анализ и сравнение основных технологических направлений улавливания CO₂: улавливание CO₂ из продуктов сгорания, улавливание CO₂ в цикле сжигания природного газа и при сжигании природного газа в среде технически чистого кислорода. Выполнено сопоставление существующих и разрабатываемых технологий улавливания CO₂, предлагаемых к использованию в промышленной энергетике, с оценкой перспектив их возможной практической реализации. Сделан сравнительный обзор новейших технологий улавливания CO₂, таких как гибридные мембранные адсорбирующие системы, технологии с химическими циклами. Подробно рассмотрены циклы с газовыми турбинами с кислородным сжиганием, — одна из наиболее перспективных современных технологий улавливания CO₂ на электростанциях, работающих на природном газе. Сравнительный анализ современных технологий улавливания CO₂ и прогнозных данных мирового энергопотребления позволяют сделать однозначный вывод о необходимости создания нового энергетического оборудования, которое наряду с высокими показателями тепловой эффективности будет отличаться отсутствием выбросов в атмосферу CO₂ и других вредных веществ. <https://doi.org/10.33849/2022113>

1. ВВЕДЕНИЕ

Мировая общественность озабочена климатическими изменениями, которые увязывают с антропогенными выбросами парниковых газов и, в первую очередь, с выбросами CO₂.

В долгосрочной перспективе увеличивается количество государств, взявших на себя обязательства сократить выбросы парниковых газов до нуля. Хотя менее чем у четверти участников эти обязательства зафиксированы во внутреннем законодательстве, лишь у совсем немногих обязательства подкреплены конкретными мерами или политикой по их полному выполнению [1].

Мировым экспертным сообществом разработаны несколько сценариев развития мировой экономики, в частности, энергетики, с учетом выполнения требований по предотвращению изменения климата. Сценарий, наиболее соответствующий заявленной политике ряда государств (STEPS) учитывает только умеренные стратегии развития [1]. Согласно этому сценарию, ежегодные выбросы CO₂, связанные с энергетикой и промышленными процессами, должны вырасти с 34 Гт в 2020 году до 36 Гт в 2030 году и остаться на этом уровне до 2050 года. Для стран с развитой экономикой в сценарии STEPS предполагается, что возобновляемые источники энергии должны будут обеспечивать почти 55% производства электроэнергии в 2050 году (рост с 29% в 2020 году) [1]. В период с 2020 по 2050 год ожидается, что глобальное использование угля должно сократиться на 15%; потребление нефти в 2050 году будет на 15%

выше, чем в 2020 году; а потребление природного газа увеличится почти на 50% [1].

На рисунке 1 показана ожидаемая эволюция мирового топливного баланса в период с 2000 по 2050 год по сценарию STEPS [1]. Использование угля, достигшее пика в 2014 году, сократится примерно на 15%. Резко упав в 2020 году из-за пандемии, спрос на нефть восстановится к 2023 году и достигнет плато вскоре после 2030 года. Спрос на природный газ увеличится с 3900 миллиардов кубометров в 2020 году до 4600 миллиардов кубометров в 2030 году и 5700 миллиардов кубометров в 2050 году.

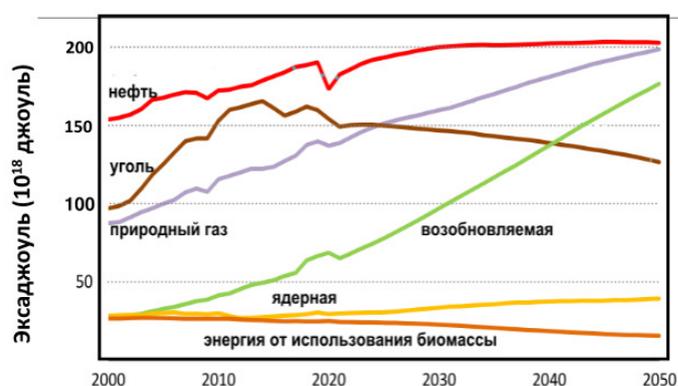


Рисунок 1. Прогнозируемое изменение мирового топливного баланса в период 2000–2050 гг [1]. (Количество потребляемого топлива выражено в эксаджоулях).

По другому сценарию (АРС) предполагается, что все объявленные национальные нулевые обязательства по выбросам будут выполнены полностью и своевременно, независимо от того, выполняются они в настоящее время или нет. Глобальные выбросы CO_2 , связанные с энергетикой и промышленными процессами, упадут до 30 Гт в 2030 году и до 22 Гт в 2050 году [1]. Мировое производство электроэнергии по сценарию АРС почти удвоится и превысит 50 000 ТВтч в 2050 году. Доля возобновляемых источников энергии в производстве электроэнергии должна вырасти почти до 70% в 2050 году. Спрос на нефть упадет примерно на 10% к 2050 году. Использование угля по сценарию АРС снизится на 50% к 2050 году, в то время как использование природного газа увеличится на 10% к 2025 году и останется примерно на этом уровне до 2050 года. При производстве электроэнергии в сценарии АРС, для достижения чистых нулевых выбросов центральную роль должны играть такие мероприятия как отказ от использования угля при электрификации, существенный рост энергоэффективности, использование энергоисточников с нулевыми вредными выбросами. Эксперты подчеркивают, что реализация планов значительно отстает от того, что необходимо для достижения глобальных нулевых выбросов к 2050 году [1].

В рамках политики сдерживания изменения климата Европейская комиссия представила проект закона о введении пограничного углеродного сбора [2, 3]. Политика учета “углеродного следа” в импортируемой продукции направлена на стимулирование торговых партнеров в области совершенствования внутренней экологической политики, но при этом может негативно сказаться на объемах поставок из России, треть экспорта которой приходится на ЕС.

Уровень “углеродного следа” в технологической цепочке товара зависит от энергетической базы генерации для целей производства. Согласно прогнозам Европейской комиссии, ископаемое топливо по-прежнему будет обеспечивать около половины потребления энергии ЕС в 2030 году. На рисунке 2 показана ожидаемая эволюция структуры потребления энергии в ЕС [3].

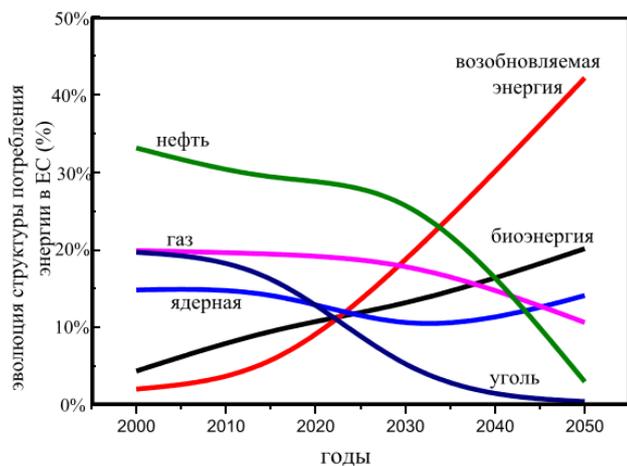


Рисунок 2. Эволюция структуры потребления энергии в ЕС (%) по годам [3].

Использование угля должно быть существенно сокращено к 2030 году, а в течение 2030–2050 годов нефть,

как и уголь будут практически полностью выведены из энергобаланса, в то время как потребление природного газа будет составлять десятую часть энергопотребления ЕС к 2050 году.

Таким образом, можно сделать вывод, что в обозримой перспективе, по крайней мере до 2050 года, природный газ будет оставаться основным органическим топливом — источником получения первичной энергии.

Сейчас встает вопрос об оперативной адаптации российской экономики к европейским нововведениям, ведь экономический эффект от введения пограничного углеродного налога ЕС критичен для российских экспортеров: потенциально пограничный углеродный сбор может оказать влияние на 42% экспортного потока из России в ЕС [3].

Потенциальные риски введения пограничного углеродного сбора стимулируют предпринимать меры не только на федеральном уровне, но и на уровне компаний. Общий тренд политики бизнес-среды должен быть направлен на сокращение “углеродного следа” в продукции и привлечение дополнительных средств в энергосберегающие и низкоуглеродные технологии. При этом надо учитывать, что то оборудование, в которое начинаются инвестиции сегодня, появится на рынке через 10–15 лет.

Исходя из отраслевой статистики по предельным срокам эксплуатации ТЭС РАО “ЕЭС России”, для обеспечения состояния электрогенерирующего оборудования, отвечающего современным требованиям, нужно довести годовые темпы его обновления до 7–10 ГВт [4]. Ожидается новое поколение мощных газовых турбин с параметрами, позволяющими при их использовании в бинарном парогазовом цикле достичь КПД ПГУ не менее 63–65% при работе в конденсационном режиме [4]. Но кроме высокого КПД потребуются еще и улавливание CO_2 . Это требование может существенно перекроить рынок электрогенерирующего оборудования. Может сложиться так, что компании, отмахнувшиеся от этого требования сегодня, останутся не у дел завтра, даже предлагая оборудование с самым высоким КПД. В то же время открывается окно возможности для компаний, которые смогут в ближайшее время предложить оборудование с улавливанием CO_2 . Вопрос состоит в том, будут ли на этом обширном рынке присутствовать отечественные компании.

Таким образом, для энергомашиностроительной отрасли необходимо поставить задачу по созданию нового энергетического оборудования, использующего ископаемое топливо, и в первую очередь природный газ, для перехода к энергетике больших мощностей нового поколения. Это должно быть энергетическое оборудование различного типа с высокой тепловой эффективностью, но отличающееся отсутствием выбросов в атмосферу CO_2 и других вредных веществ.

2. УЛАВЛИВАНИЕ CO_2

Когда рассматривают технологии улавливания углерода в энергетике (в зарубежной литературе технологии ССТ), то обычно имеют в виду три основных направления извлечения CO_2 [5–7]. Принципиально, используя эти подходы, можно улавливать диоксид углерода при сжигании любого ископаемого топлива в энергетике:

- наиболее хорошо отработанное направление — улавливание после сжигания (post-combustion): дымовой газ, полученный при сжигании органического топлива, поступает в установку отделения CO_2 . Процедуры, используемые для связывания CO_2 , обычно включают абсорбцию с помощью химического растворителя, адсорбцию и мембранное разделение;
- другое направление — улавливание в процессе предварительного сжигания (pre-combustion): когда топливо перерабатывается внутри энергетического цикла, в реакторе-газификаторе, для получения синтез-газа, богатого водородом и монооксидом углерода. Впоследствии этот синтез-газ поступает в реактор конверсии водяного газа для производства H_2 и CO_2 . Заключительный процесс обеспечивает отделение CO_2 и производство чистого водорода, как правило, путем физической абсорбции;
- еще одно направление — сжигание в кислороде (oxyfuel combustion): топливо сжигается с чистым кислородом вместо воздуха, таким образом отработавший в термодинамическом цикле газ содержит только диоксид углерода и воду, которые легко разделяются водяным конденсатором.

На рисунке 3 приведены принципиальные схемы этих направлений.

Каждое из этих направлений улавливания CO_2 имеет свои преимущества и свои недостатки. Все они снижают эффективность производства электроэнергии и увеличивают стоимость производства.

Главным достоинством направления улавливания CO_2 после сжигания является возможность простого пристраивания системы улавливания на выходе из энергетической установки, что позволяет использовать эту технологию на уже действующих энергоблоках с минимальным вмешательством в энергетическую часть. Основные проблемы — низкое парциальное давление извлекаемого CO_2 , обусловленное его малой концентрацией в отходящих газах и большой объем очищаемых газов, содержащих преимущественно азот. Это приводит к значительным затратам энергии на отделение CO_2 от основного потока газа.

Улавливание CO_2 внутри энергетического цикла обычно применяется вместе с процессами внутрицикловой газификации топлива для получения газов с высоким содержанием CO и H_2 . Главное достоинство этого направления — получение смеси газов с высоким содержанием CO_2 при значительно меньших массовых и объемных расходах, чем при извлечении CO_2 на выходе из энергетической установки. Достигается существенное уменьшение стоимости извлечения CO_2 , а также затраты на его подготовку к дальнейшей транспортировке или захоронению. Основные проблемы этого направления — требуется производить разделение и очистку газов при высоких температурах, необходимо создать новое оборудование и значительно снизить суммарный КПД процесса генерации энергии из-за потерь, связанных с газификацией и очисткой.

Сжигание органического топлива в среде технически чистого кислорода позволяет получать в качестве рабочего тела энергетической установки смесь газов, состоящую преимущественно из CO_2 и H_2O . Кислород для кислородного сжигания топлива производится с помощью обычной (криогенной) установки разделения воз-

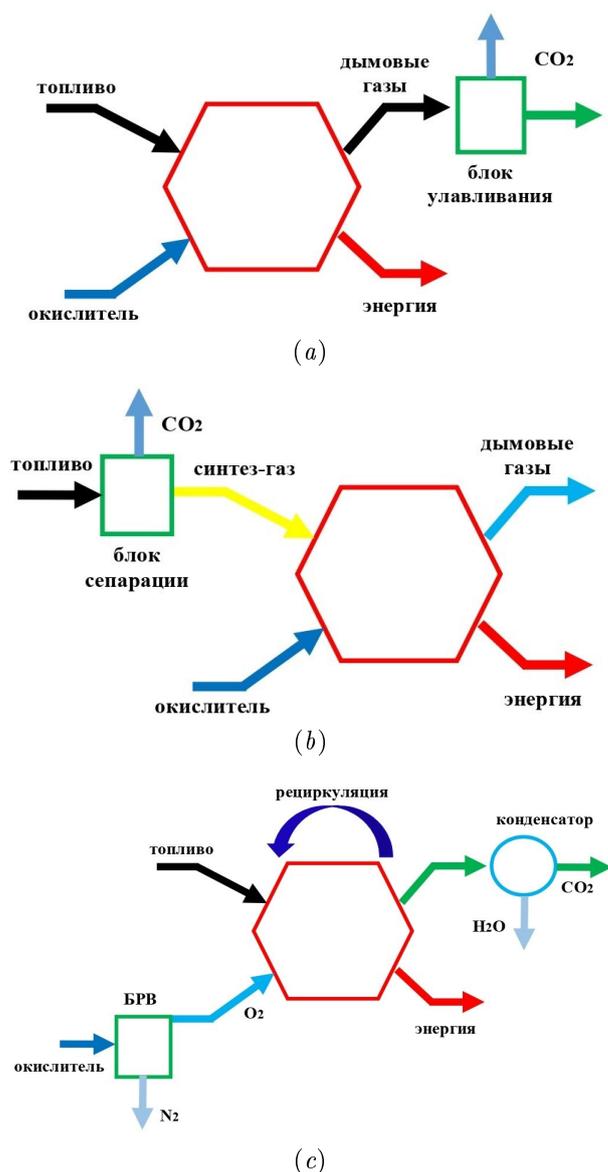


Рисунок 3. Основная группа способов (ССТ) улавливания выбросов CO_2 на ТЭС. БРВ — блок разделения воздуха. (a) Улавливание после сгорания Post-combustion, (b) Технология предварительного сжигания Pre-combustion, (c) Технология сжигания в кислороде oxyfuel combustion.

духа. Сгорание топлива в чистом O_2 приводит к очень высоким температурам сгорания. Чтобы снизить эти температуры, часть продуктов сгорания возвращается обратно в камеру сгорания. Циклы кислородного сжигания топлива обычно основаны на почти стехиометрическом сжигании, когда топливо сжигается с O_2 , разбавленным рециркулирующим дымовым газом. Таким образом, горение происходит в отсутствие азота. Разделение CO_2 осуществляется за счет конденсации воды из дымовых газов, которая является побочным продуктом высокой чистоты, в то время как другие примеси удаляются из потока перед сжатием и хранением CO_2 . Получение чистого CO_2 является основным достоинством этого способа сжигания, а главные недостатки состоят в расходе энергии на разделение воздуха и получение кислорода, необходимости применения новых конструкционных материалов и отсутствии опыта ком-

мерческой эксплуатации ключевых элементов технологической схемы.

Еще один важный аспект улавливания CO_2 — доведение его до кондиций, приемлемых для дальнейших операций (транспортировки, хранения, полезного использования). В этом плане имеет большое значение степень очистки потока CO_2 .

Поведение потока с CO_2 очень сильно зависит от состава смеси. Наличие даже небольших количеств таких химических веществ, как водяной пар, CH_2 , N_2 , H_2S , O_2 и некоторых других углеводородов оказывает значительное влияние на физические свойства и гидравлические параметры (плотность, вязкость) потока. Например, содержание паров воды в потоке должно быть ограничено величинами 50–600 ppm для предотвращения образования угольной кислоты и коррозии трубопроводов из углеродистой и низколегированной стали [8]. Эти свойства потока с CO_2 имеют не только технические, но и важные экономические последствия. Поэтому качество очистки улавливаемого CO_2 имеет важнейшее значение.

3. УЛАВЛИВАНИЕ CO_2 ПОСЛЕ СЖИГАНИЯ

Технологии улавливания CO_2 после сжигания природного газа позволяют отделять его в дымовых газах, очищать, концентрировать и отправлять в хранилище. Концептуально улавливание после сжигания является наиболее простой технологией и его можно применять на существующих энергоблоках без существенного изменения технологии, как показано на рисунке 4.

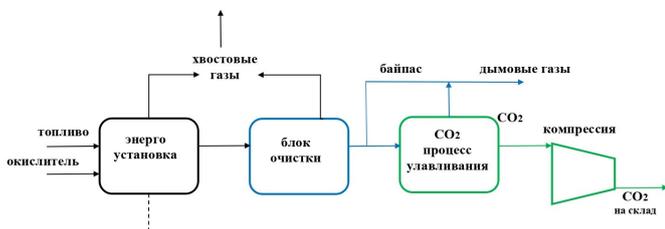


Рисунок 4. Блок-схема энергетической установки с технологией улавливания CO_2 после сжигания.

В основном процесс улавливания после сжигания можно разделить на процессы химического и физического поглощения CO_2 . Процессы химической абсорбции являются наиболее часто используемой технологией улавливания после сжигания [9]. Как правило, абсорбенты представляют собой смесь водных аминов, но могут также включать соли аминокислот, аммиак и ионные жидкости, тогда как в случае твердых сорбентов они могут состоять из петлевых соединений кальция и других. В процессах абсорбции жидкостями можно обрабатывать потоки газа с высоким или низким давлением, но на скорость улавливания влияют термодинамические условия. Обычно достаточно двух стадий:

- абсорбция CO_2 из выхлопных газов водным раствором растворителя в абсорбирующем реакторе (низкие температуры и высокие давления);
- регенерация растворителя для получения потока чистого CO_2 в дистилляционной колонне (высокие температуры и низкое давление).

Оптимальный растворитель должен иметь низкую энергию для регенерации, высокую способность абсорбирования CO_2 , химическую стабильность, низкую летучесть и ограниченный состав растворителя. Современные растворители представлены моноэтаноламином (МЭА), который имеет достаточно низкие требования к теплу для регенерации, достаточную стабильность и незначительные потери. На рисунке 5 показана блок-схема системы абсорбции/дистилляции для улавливания CO_2 .

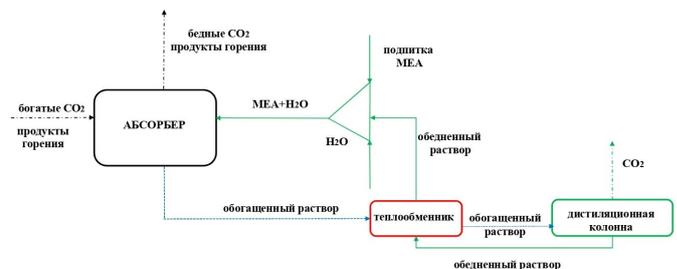


Рисунок 5. Схема улавливания CO_2 из продуктов сгорания с помощью процесса химической абсорбции раствором моноэтаноламина.

Дымовой газ, богатый CO_2 , реагирует с МЭА в абсорбционной колонне, образуя обедненный CO_2 дымовой газ и богатый углеродом раствор амина на дне абсорбера. Богатый растворитель предварительно нагревается в теплообменнике обедненным растворителем, регенерированным в дистилляционной колонне.

Богатый растворитель поступает в дистилляционную колонну, где его температура достигает 120–140 °С при низком давлении, чтобы регенерировать раствор и получить поток чистого CO_2 . Бедный растворитель передает свое тепло богатому растворителю, и он смешивается со свежим МЭА и водой перед поступлением в колонну абсорбера. Потребление первичной энергии (снижение эффективности) связано с регенерацией растворителя в дистилляционной колонне.

Большинство установок с улавливанием CO_2 после сгорания, использует растворители группы МЭА, так как эта технология имеет более высокий уровень технологической готовности, чем другие технологии. Технология с МЭА позволяет улавливать 87% выбросов CO_2 при дополнительных энергозатратах около 24% по сравнению с установкой без процесса улавливания [8]. Ряд технологий улавливания с помощью других химических абсорбентов коммерчески используются на электростанциях, работающих на нефти, природном газе и угле и позволяют улавливать 85–90% CO_2 и доводить степень очистки потока CO_2 до 95% [10].

Разрабатываются и новые технологии улавливания CO_2 после сжигания, такие, например, как кальциевый цикл, технология с химическим контуром горения, мембранное разделение, в том числе технология мембранных полимеров [11, 12]. Хотя эти технологии и предполагают снижение затрат на улавливание в будущем, но пока они реализованы только на небольших опытных установках.

4. УЛАВЛИВАНИЕ CO₂ ПЕРЕД СЖИГАНИЕМ

Улавливание диоксида углерода перед сжиганием представляет собой процесс декарбонизации первичного топлива путем его газификации (уголь/биомасса) или парового риформинга/частичного окисления для природного газа и последующего отделения CO₂. В результате установка производит почти чистый водород. Нагретое первичное топливо поступает в реактор-газификатор с воздухом (или O₂) и водой (или паром), обычно под давлением. После процесса газификации образуется синтез-газ, состоящий в основном из окиси углерода, двуокиси углерода, водорода и метана. Синтез-газ, обогащенный H₂, может сжигаться в газовых турбинах, котлах и печах, а когда H₂ достаточно очищен, его можно использовать в топливных элементах или на нефтеперерабатывающих заводах, в таких технологиях как гидроочистка, гидрообработка и т.д.

В литературе рассматриваются различные схемы реализации улавливания CO₂ перед сжиганием на энергоустановках, но наиболее распространенной технологией является интегрированный комбинированный цикл с внутрицикловой газификацией (IGCC). Концентрация CO₂ в процессе улавливания перед сжиганием выше, чем в процессах улавливания после сжигания, и поэтому энергия, необходимая только для отделения CO₂, ниже. Для схем с IGCC концентрация CO₂ может находиться в диапазоне 35–40% моль после конверсии водяного газа и удаления воды (15–25% моль для природного газа) [8].

При улавливании CO₂ перед сжиганием чаще используются технологии физического поглощения, чем технологии химической абсорбции. Несколько новых технологий улавливания CO₂ при предварительном сжигании, включая высокотемпературные проницаемые мембраны, находятся в стадии разработки. Эти технологии основаны на использовании карбоната оксида магния или оксида кальция с регенерацией путем прокалывания полученного карбоната магния или карбоната кальция [10].

Физические растворители для кислого газа, содержащие H₂S и CO₂, разрабатываются с 50-х годов прошлого века. В глобальном масштабе предприятия по улавливанию CO₂ существовали с 70-х годов, начиная с завода по производству природного газа в Валь-Верде в Техасе, США и газоперерабатывающего завода Шут-Крик, штат Вайоминг, США, которые начали работу в 1972 и 1986 годах соответственно [10].

Не прекращаются разработки новых физических растворителей для улавливания CO₂, при этом исследовательская работа сосредоточена на фторированных растворителях и ионных жидкостях, среди прочих, которые имеют высокую термическую стабильность, чрезвычайно низкое давление пара, а также на тех, которые являются негорючими и нетоксичными.

5. УЛАВЛИВАНИЕ CO₂ С ПОМОЩЬЮ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В последние годы повысился интерес к исследованиям и разработкам с целью усовершенствования мембранной технологии, используемой для улавливания CO₂ до и после сжигания [8]. Несколько научных групп разрабатывают полимерную мембранную технологию

для улавливания углерода после сжигания. Например, Норвежский университет науки и технологий запатентовал поливиниламиновую (PVA_m) мембрану, содержащую аминогруппы, которая была оценена в пилотных испытаниях на электростанции EDP в Португалии.

Мембранные технологии демонстрируют несколько преимуществ по сравнению с другими технологиями улавливания CO₂:

- отсутствует процесс регенерации;
- в конструкции отсутствуют движущиеся компоненты;
- минимальное обслуживание;
- высокая надежность.

Основными недостатками мембранной технологии являются более высокие потребности в энергии и пока еще отсутствие массового производства.

Низкие производственные затраты, высокий градиент давления и отличная работа в условиях отсутствия перегрузок и возможность масштабирования — основные преимущества полимерных мембран, которые используются в основном для разделения газов, несмотря на их ограниченную прочность, проблемы старения и набухания. Полимерные мембраны составляют основную долю мирового рынка газоразделительных мембран (77,46% в 2015 г.) [8].

Тем не менее, неорганические мембраны, безусловно, будут играть важную роль в процессах разделения газов из-за их значительно более длительного срока службы и меньшего воздействия на окружающую среду. Неорганические мембраны могут быть изготовлены из керамических, металлических и углеродных материалов, а в некоторых случаях из смеси этих материалов. Различные механизмы разделения газов зависят от того, является ли микроструктура мембраны плотной или пористой. Первичные мембраны для разделения газов — это плотные керамические мембраны, плотные металлические мембраны и микропористые мембраны.

Мембраны со смешанной матрицей (МММ) состоят из непрерывной полимерной матрицы, в которую погружены наночастицы неорганических материалов. Они считаются мембранами нового поколения для разделения газов, сочетающими в себе характеристики полимерных и минеральных наполнителей. Включенный неорганический материал, такой как цеолиты, частицы диоксида кремния и металлоорганический каркас (MOF), добавляются для улучшения свойств полимеров. Показатели эффективности зависят от доминирующего механизма проникновения газа через мембрану.

Основными показателями эффективности мембран являются газопроницаемость (количество газа, которое проходит через единицу поверхности мембраны в единицу времени под действием единицы перепада давления) и селективность (изменение соотношения компонентов до и после мембраны). В технической литературе часто используется внесистемная единица газопроницаемости gru ($gru = 3,35 \times 10^{-10}$ моль/м² × сек × Па).

Компания Membrane Technology and Research, Inc. (MTR) в сотрудничестве с Министерством энергетики США (DOE), разработала новые мембраны и технологические решения для улавливания CO₂ из дымовых газов. Мембраны класса Polaris™ предлагают наилучшие характеристики по проницаемости для CO₂ и селективности по CO₂/N₂ среди всех существующих на

сегодняшний день мембран. В период с 2012 по 2015 год компания MTR провела серию лабораторных испытаний в Национальном центре улавливания углерода США (NCCC) в Уилсонвилле, тестируя коммерческие мембранные модули Polaris, улавливающие 1 тонну CO_2 в день [13].

На следующем этапе компания MTR спроектировала и построила в NCCC пилотную установку уже в увеличенном масштабе для улавливания 20 тонн CO_2 в день, при концентрации CO_2 в потоке газа 11% и температуре газа 50 °С. Этот поток газа моделировал поток дымовых газов при выработке электроэнергии на угольной станции мощностью 1 МВт (эл.). В 2015 году эта установка проработала около 1500 часов, в течение которых мембранная система показала стабильную работу и достигла коэффициента улавливания CO_2 90%.

Если первая разработанная мембрана имела газопроницаемость по CO_2 1000 гу и селективность CO_2/N_2 равную 50, то для второго поколения (коммерческий масштаб) производительность мембраны улучшилась до 1700 гу, а уже для третьего поколения мембран (только в лабораторных условиях) производительность достигла почти 3000 гу [13].

Хотя в настоящее время абсорбция аминами является ведущей технологией для улавливания CO_2 после сжигания, исследования показывают, что абсорбция амина при улавливании CO_2 из дымовых газов является дорогостоящей и энергоемкой. Расчетные затраты по этой технологии превышают 60 долларов США на тонну CO_2 , что оказывается непривлекательным даже в тех случаях, когда уловленный CO_2 может быть использован. В результате Министерство энергетики США финансирует разработку технологий, основанных на передовых растворителях, мембранах или гибридах, с целью снижения затрат на улавливание до 30\$/т CO_2 или меньше [13].

Предполагается, что технологии использования мембран для улавливания CO_2 в дымовых газах после сжигания станут возможными для проведения демонстрационных испытаний примерно в 2020–2025 годах, а их доступность для коммерческого использования станет возможна в 2025–2030 годах. Эти технологии могут предложить низкую общую стоимость улавливания углерода (~ 40\$/т CO_2) и степень улавливания CO_2 90% при степени очистки потока CO_2 95% [14].

Мембраны для улавливания CO_2 в системах предварительного сжигания должны выдерживать высокие температуры. В настоящее время для этих целей доступны различные типы мембран, такие как пористые неорганические мембраны, палладиевые мембраны, полимерные мембраны и цеолиты. Пилотные испытания различных мембран проводятся в NCCC, США [14].

Мембранные технологии улавливания CO_2 перед сжиганием находятся на ранних стадиях исследований и будут доступны для демонстрационных испытаний примерно в 2030–2035 годах. Стоимость улавливания углерода по этим технологиям оценивается (~ 30\$/т CO_2 , степень улавливания CO_2 составит 95% при степени очистки потока CO_2 99%. Эти технологии для коммерческого внедрения будут доступны в период 2035–2040 годов [14].

6. УЛАВЛИВАНИЕ CO_2 С ПОМОЩЬЮ ХИМИЧЕСКОГО ЗАЦИКЛИВАНИЯ

Потенциально привлекательной альтернативой системам улавливания углерода является технология с использованием ионно-транспортных мембран (ИТМ), называемая технологией химического зацикливания, (chemical looping technology — CLT).

Горение с химическим циклом (chemical looping combustion — CLC) — это технология сжигания с возможностью улавливания CO_2 почти без затрат энергии. Эффект достигается за счет отказа от энергоемкого разделения газов, этапа, типичного для технологий улавливания CO_2 . Таким образом, CLC-технология рассматривалась как потенциальный прорыв для ограничения выбросов CO_2 [15].

В последнее десятилетие были проведены обширные исследования CLC-технологии в отношении разработки носителей кислорода, повышения эффективности различных переносчиков кислорода, организации производства материалов-носителей, исследования кинетики реакции, разработка конструкции и проектирования реакторной системы, испытаний прототипа [16]. На рисунке 6 приведена простейшая схема CLC-технологии с использованием металла, который окисляется в воздушной среде с поглощением O_2 и восстанавливается в среде углеводородного топлива, таким образом, сжигая топливо.

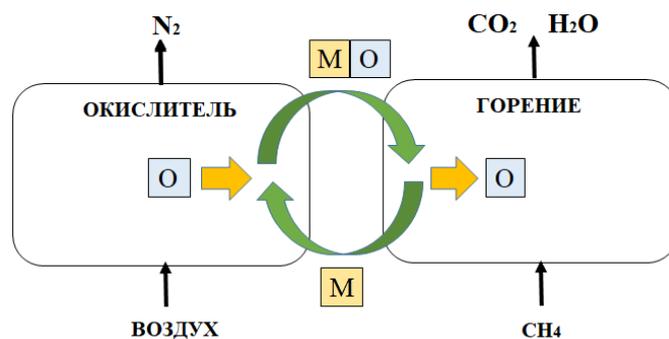


Рисунок 6. Схема технологии химического зацикливания, где синим обозначен процесс окисления: экзотермическая реакция $\text{M} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{MO}$. Желтым обозначен процесс восстановления: эндотермическая реакция $\text{CH}_4 + 4\text{MO} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{M}$

В этой технологии оксид металла используется для переноса O_2 , извлекаемого из воздуха, в топливо. При организации горения в химическом цикле нет прямого контакта между воздухом и топливом, и поэтому потери энергии, присущие процессу разделения CO_2 , уменьшаются [16]. Преимущества CLC-технологии заключаются в том, что в результате сгорания топлива образуется смесь углекислого газа с водяным паром и для этого не требуется производить кислород, как в технологиях кислородного сжигания. Но, очевидно, будут существенные ограничения по температуре горения и связанные с этим большие эксергетические потери.

В работе [17] представлено применение CLC-технологии для выработки электроэнергии на природном газе с улавливанием CO_2 . Улавливание углерода осуществлялось на единичном блоке CLC-реактора, который включал воздушную турбину, CO_2 -турбину вме-

сте с паровым циклом, который рассматривался как базовый цикл. В работе показано, что базовый цикл может обеспечить КПД установки около 52% при температуре окисления 1200 °С. Для достижения разумной эффективности при более низких температурах окисления, авторы организовали повторный нагрев в воздушную турбину, используя несколько СЛС-реакторов. Результаты показали, что в схеме с однократным повторным нагревом может быть обеспечен КПД установки выше 51% при температуре окисления 1000 °С и выше 53% при температуре окисления 1200 °С, включая сжатие CO₂. Авторы пришли к выводу, что незначительное повышение КПД может быть достигнуто за счет использования двойного цикла повторного нагрева. Циклы СЛС также сравнивали с обычной системой улавливания CO₂ после дожигания в растворе амина. Был сделан вывод, что все циклы СЛС демонстрируют более высокий КПД установки с улавливанием CO₂ на уровне 100% по сравнению с традиционной схемой улавливания после сжигания.

Несмотря на большой потенциал, массовая демонстрация СЛС-технологии так и не началась из-за ряда нерешенных технологических вопросов [16]. В частности, не оптимизировано производство материалов-носителей кислорода, весьма ограничен срок службы частиц-носителей, по мнению инвесторов велики производственные затраты.

7. УЛАВЛИВАНИЕ CO₂ ПРИ КИСЛОРОДНОМ СЖИГАНИИ

Система кислородного сжигания разрабатывалась достаточно давно как альтернатива улавливанию CO₂ после сжигания для различных отраслей промышленности и энергетики. Эта технология позволяет отделить кислород от азота перед процессом сжигания, тем самым устраняя большое количество азота в потоке дымовых газов, который фактически состоит только из водяного пара и CO₂ [6]. После удаления путем охлаждения водяного пара получается почти чистый поток CO₂, который можно направлять непосредственно на хранение. Привлекательность технологии кислородного сжигания заключается в том, что отпадает необходимость в дорогостоящей системе улавливания CO₂ после сжигания. Однако для получения технически чистого (95–99%) кислорода, необходимого для горения, требуется установка блока разделения воздуха (ASU) и дополнительный расход энергии на разделение воздуха.

Таким образом, основными компонентами технологии выработки энергии при кислородном сжигании являются: блок разделения воздуха для производства чистого кислорода; котел или газовая турбина для сжигания топлива и выработки тепла и электроэнергии; установка обработки дымовых газов; блок окончательной очистки диоксида углерода. В качестве примера на рисунке 7 показана схема сжигания топлива с чистым кислородом в простейшем газотурбинном цикле. При высоком давлении дымовые газы производят электричество через газовую трубу (прямой цикл) и обеспечивают тепло для вторичного цикла в котле-утилизаторе.

Многие современные исследователи считают, что требование перехода на технологии с нулевыми выбросами CO₂ в атмосферу существенно скажется на электрогенерирующем оборудовании. При этом наибо-

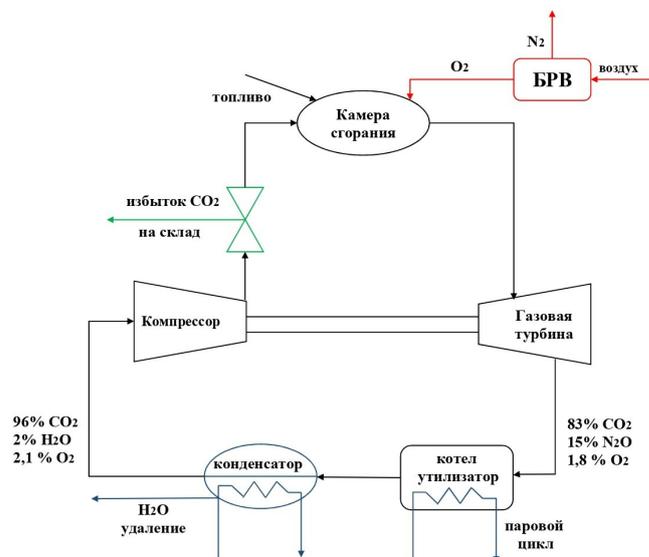


Рисунок 7. Технология улавливания CO₂ при сжигании в кислороде в газотурбинном цикле с рециркуляцией CO₂ (простой цикл).

лее перспективным направлением рассматривается создание оборудования, основанного на принципе кислородного сжигания топлива.

Как первый случай использования кислородного сжигания топлива на действующей электростанции можно рассматривать модернизацию существующей электростанции мощностью 30 МВт в Австралии. На электростанции Callide-A в Квинсленде были использованы две установки разделения воздуха (ASU) на 330 т/сутки и установка сжатия и очистки CO₂ (CPU) на 75 т/сутки, а существующий котел мощностью 30 МВт был модифицирован для кислородного сжигания топлива [18]. Этот проект является значимым шагом в освоении технологий кислородного сжигания топлива, но он реализован на обычном паротурбинном цикле. Такой подход не дает возможности реализовать те термодинамические преимущества, которые потенциально имеются у новых термодинамических циклов, основанных на кислородном сжигании топлива. Поэтому весь дополнительный расход энергии на производство кислорода и удаление CO₂ снижает КПД производства электроэнергии и, таким образом, повышает ее себестоимость. Такая модернизация существующих паротурбинных электростанций может стать коммерчески привлекательна только тогда, когда будут ощутимы штрафы за выбросы CO₂ в атмосферу.

Другой пример демонстрации кислородно-топливной технологии был произведен на экспериментальном стенде, полностью воспроизводящем промышленную энергетическую установку средней мощности (50 МВт), группой компаний Clean Energy Systems, Inc. (CES), Siemens Energy, Inc. и Florida Turbine Technologies, Inc. (FTT) в конце 2012 – начале 2013 гг. [19]. В этом проекте наибольшее внимание уделялось разработке новой системы кислородно-топливного сжигания. С целью ускорения проекта, разработчики использовали материальную часть существующего газотурбинного оборудования. В проекте

были задействованы газовые турбины General Electric GEJ79 и Siemens SGT-900. Разработчики пошли на этапное освоение разрабатываемой технологии. В качестве первого поколения рассматриваются установки с температурой рабочего тела на входе в турбину 1200 К, полезной выходной мощностью 70 МВт и КПД 34% (LHV). Во втором поколении температура увеличивается до 1530 К, мощность увеличивается до 200 МВт и ожидают рост КПД до 40–45% (LHV). Дальнейшее развитие (третье поколение) видится в работах над повышением температуры рабочего тела на входе в турбину (целевое значение 2030 К). При этом, ожидают достижения КПД 50% (LHV). По аналогии с традиционными газотурбинными технологиями предлагаемая схема установки может быть отнесена к простому циклу, и по КПД она не уступает газовым турбинам простого цикла. Но, учитывая оборудование для производства кислорода, такие электростанции будут дороже, и коммерческая привлекательность будет тоже зависеть от штрафных санкций за выбросы CO₂.

Еще один пример пилотного образца опытно-промышленной электростанции мощностью 50 МВт, работающей по кислородно-топливной технологии был построен компанией NET Power Inc. в Техасе. В проекте участвуют: корпорация Toshiba в качестве разработчика и поставщика турбины и камеры сгорания; компания Heatric в качестве разработчика и поставщика рекуперативного теплообменника высокого давления; компания 8 Rivers в качестве разработчика системы управления станцией [20]. Демонстрационная установка обеспечивается кислородом от внешнего поставщика по трубопроводу. В мае 2018 года на этой электростанции был произведен первый “горячий” запуск установки. В настоящее время проект находится в фазе длительных испытаний. Хотя установка подключена к внешней электросети, энергию производит только для внутреннего потребления. В планах компании использовать эту установку в качестве долгосрочного испытательного центра [21]. В основе этой технологии лежит термодинамический цикл, получивший имя своего автора — цикл Аллама, или еще он фигурирует как цикл NET Power. По аналогии с традиционными газотурбинными технологиями это рекуперативный цикл. Различные исследователи показали, что в этом цикле достижим уровень КПД, совсем незначительно уступающий уровню, достигнутому в традиционных парогазовых установках. Полученные КПД колеблются в пределах 52–58% [20, 22–24].

Для рекуперативных циклов ключевым звеном достижения высоких показателей всегда был высокотемпературный теплообменный аппарат, работающий в экстремальных условиях. Проблемы создания таких теплообменных аппаратов всегда сдерживало развитие рекуперативных циклов в традиционных газотурбинных технологиях.

Команда NET Power в качестве очередного шага продвижения этой технологии разрабатывает проект коммерческой электростанции мощностью 300 МВт. Целевые показатели этого проекта в условиях ISO представлены в таблице 1 [20].

С момента своего последнего значительного технологического триумфа в мае 2018 года, когда был произведен первый успешный горячий запуск пилотной установки 50 МВт, NET Power не раскрывает сведений о

Таблица 1. Характеристики ПГУ NET Power

Показатель цикла	Численная величина
1	303
2	511
3	3555
4	923
5	30
6	1158
7	3
8	727
9	56
10	77

- ¹ Полезная выходная мощность, МВт
- ² Потребление тепла природного газа, МВт
- ³ Потребление кислорода, т/сутки
- ⁴ Расход на выходе из турбины, кг/с
- ⁵ Давление на входе в турбину, МПа
- ⁶ Температура на входе в турбину, °С
- ⁷ Давление на выходе из турбины, МПа
- ⁸ Температура на выходе из турбины, °С
- ⁹ Мощность на производство кислорода, МВт
- ¹⁰ Мощность на повышение давления CO₂, МВт

своих разработках, в том числе, о любых достижениях на испытательном стенде NET Power в Ла-Порте, штат Техас [25].

Цикл Аллама вызывает большой интерес многих исследователей. Имеется очень большое количество публикаций, посвященных исследованиям, как цикла в целом, так и отдельных его компонент. В качестве примера можно привести работы, посвященные исследованиям камеры сгорания [26], турбины [27], рекуператора [28].

Представляют большой интерес работы, проводимые в институте Graz [29]. В этом институте над кислородно-топливной технологией работают уже несколько десятилетий. Но проводимые работы еще не вышли за рамки лабораторных исследований. По аналогии с традиционными газотурбинными технологиями предлагаемый цикл можно отнести к бинарным парогазовым установкам. Здесь просматривается явная комбинация высокотемпературного цикла Брайтона с низкотемпературным циклом Ренкина. Предлагаемая схема постоянно совершенствуется. Если ориентироваться на свежие публикации [22], то высокотемпературный цикл по своим параметрам полностью соответствует современным традиционным газовым турбинам (степень повышения давления 40, температура рабочего тела на входе в турбину 1400 °С). Главная отличительная особенность высокотемпературного цикла от традиционных газовых турбин заключается в составе рабочего тела. Рабочее тело представлено смесью водяного пара с углекислым газом. Для охлаждения горячих деталей турбинного тракта используется водяной пар. Тепло, отработавшего в высокотемпературном цикле рабочего тела, утилизируется в низкотемпературном цикле Ренкина. Для передачи этого тепла используется утилизационный котел, который практически ничем не отличается от широко используемых в парогазовых установках. Греющее рабочее тело поступает в котел с атмосферным давлением и температурой 573 °С. Генерируется пар с

температурой 565 °С и давлением 18 МПа. Авторы проекта Graz в своем сравнительном анализе показывают, что их цикл может обеспечить КПД производства электроэнергии даже несколько выше, чем цикл Аллама (в пределах 1% при общем уровне КПД 54%) [22].

Еще из предлагаемых технологий заслуживает отдельного внимания цикл бескомпрессорной парогазовой установки (БКПГУ) [30]. Главная особенность этого цикла заключается в том, что он ориентирован, в первую очередь, на совместное производство электрической и тепловой энергии [31]. Одно из важнейших качеств, которые стремятся обеспечить авторы этого проекта, заключается в возможности регулирования соотношения генерируемых тепла и электричества в широком диапазоне. Достигается такое качество за счет использования сразу двух рециркулирующих компонент рабочего тела (CO_2 и H_2O) и независимого регулирования их расхода. Когда доля H_2O в потоке рециркуляции увеличивается, уменьшается КПД генерации электричества, но увеличивается количество генерируемого тепла, и, при этом, увеличивается коэффициент полезного использования тепла (КИТ). Когда доля H_2O в потоке рециркуляции уменьшается, увеличивается КПД генерации электричества и в предельном случае, когда доля H_2O в потоке рециркуляции нулевая, цикл БКПГУ приближается к циклу Аллама. В этом случае главное отличие заключается в том, что в цикле БКПГУ осуществляется фазовый переход всего потока рециркуляции и повышение давления всех исходных компонент рабочего тела (CO_2 , H_2O , CO_2 и топливо) производится в жидкой фазе насосным оборудованием. Такое решение обусловлено тем, что независимое регулирование расходов CO_2 и H_2O потребует таких широких рабочих диапазонов, которые компрессорное оборудование не может обеспечить. Насосы имеют более широкие рабочие диапазоны и могут справиться с этой задачей. Для осуществления фазового перехода потока рециркуляции используется холодильная машина. Расчетными исследованиями показано, что в цикле БКПГУ достижимы весьма высокие показатели тепловой экономичности. При начальных параметрах рабочего тела на входе в турбину — давлении 20 МПа и температуре 1373 К — получен КПД по отпуску электроэнергии 46.5% (ННУ), а КИТТ — 95% (ННУ) [32]. Сравнительным термодинамическим анализом показано, что при равных условиях при производстве только электричества, цикл БКПГУ может уступать циклу Аллама в пределах 1% [33]. При совместном производстве тепла и электричества при равных условиях цикл БКПГУ может уменьшить годовой расход топлива на 5% по сравнению с современными ПГУ и на 15% по сравнению с ПТУ [31].

Несмотря на большой оптимизм разработчиков новых кислородно-топливных технологий, очевидно, что эти технологии еще не достигли той зрелости, когда они будут доминировать в электрогенерирующих системах.

Еще имеется множество научно-технических и инженерно-конструкторских пробелов, над которыми ведутся работы. Обзор исследовательских работ в этой области показывает нарастающий интерес к этой тематике. Уделяется большое внимание к исследованиям в области турбомашин, теплообменников, материалов и проектирования систем управления [34].

Кроме успешного решения всех технических задач, для внедрения кислородно-топливных технологий в электрогенерирующие системы потребуются благоприятная рыночная конъюнктура. Надо понимать, что в традиционные электрогенерирующие системы инвестированы колоссальные финансовые средства, и вполне естественно, что инвесторы ожидают возврата этих средств. Поэтому, внедрение новых разработок будет наталкиваться на противодействие владельцев “know-how” освоенного оборудования. И для преодоления этого противодействия потребуются эффективная система наказания за выбросы и поощрения за уменьшение выбросов CO_2 , при которых генерировать энергию, не улавливая при этом весь сопутствующий углекислый газ будет экономически не выгодно. Очевидно, что времена таких событий уже наступают и очень вероятно, что через 10–15 лет к экономическим аспектам в пользу новых технологий генерации энергии с полным улавливанием CO_2 добавится политическая мотивация. В эти же годы должен быть решен необходимый минимум научно-технических и инженерно-конструкторских вопросов для коммерческой эксплуатации кислородно-топливных установок. Кроме этого, в ближайшие десятилетия необходимо реконструировать инфраструктуру полезного использования, переработки и захоронения, уловленного CO_2 .

8. ВЫВОДЫ

- В обозримой перспективе, по крайней мере до 2050 года, органическое топливо будет оставаться основным источником получения первичной энергии. Поэтому в ближайшее десятилетие требуется решение задачи по созданию нового энергетического оборудования, использующего ископаемое топливо, и в первую очередь природного газа, для перехода к энергетике больших мощностей нового поколения. Это должно быть энергетическое оборудование различного типа, но отличающееся современными высокими показателями энергетической эффективности и отсутствием выбросов в атмосферу CO_2 и других вредных веществ.
- Задача значительного снижения выбросов CO_2 скорей всего будет решаться путем использования различных технологий. Существующие электрогенерирующие объекты и, в первую очередь, крупные электростанции на угольном топливе, будут модернизированы установками улавливания CO_2 после горения. Вследствие такой модернизации расход топлива на производство МВт часа электроэнергии на угольных станциях увеличится на 24–42%, а КПД выработки электроэнергии снизится на 11–15%. Соответственно, на электрогенерирующем объекте, работающем на природном газе расход топлива на производство МВт часа, увеличится на 11–22%, а КПД выработки электроэнергии уменьшится на 8–10%.
- Кислородное сжигание — одна из ключевых технологий улавливания CO_2 в энергетике, позволяющая легко отделить диоксид углерода от дымовых газов с помощью конденсации пара. Фактически, с помощью этой технологии достигается 100% улавливание CO_2 и почти нулевые выбросы NO . За счет ожидаемого увеличения количества электростанций, работа-

ющих на природном газе, циклы с газовыми турбинами с кислородным сжиганием оказываются наиболее многообещающими технологиями улавливания CO₂ от газовых электростанций нового поколения. КПД большинства циклов с газовыми турбинами с кислородным сжиганием колеблется от 43,6% до 65%, что не уступает лучшим показателям электростанций с комбинированным циклом с газовой турбиной.

- Среди кислородно-турбинных циклов наиболее перспективными технологиями следует считать цикл Аллама и цикл БКПГУ. Отметим, что пилотная установка мощностью 50 МВт по циклу Аллама эксплуатируется уже с 2018 г. Эти циклы при полном улавливании CO₂ практически не уступают по КПД наиболее эффективным технологиям ПГУ. При производстве только электроэнергии цикл БКПГУ почти не уступает циклу Аллама, но при совместном производстве электричества и тепла цикл БКПГУ превосходит все известные технологии.
- Требуется продолжения усилий по разработке новых растворителей, контактных устройств, таких как гибридные мембранные адсорбирующие системы, высокотемпературных реагирующих сорбентов, твердых адсорбентов, технологий с химическими циклами для их использования в технологиях улавливания CO₂. Это позволит поднять производительность и улучшить энергоэффективность систем улавливания CO₂. Однако всем этим новым концепциям еще нужно доказать свою экономичность и надежность эксплуатации в промышленных масштабах.
- Жесткие требования по декарбонизации энергетической отрасли влекут за собой неизбежный переход на новые технологии, что открывает окно возможностей для производителей энергетического оборудования быстро освоить новые технологии и занять нишу на мировом рынке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 2021 Net zero by 2050 *Special Report* (International Energy Agency)
2. Sapti M 2020 *COM* **53** 1689–1699
3. M Leonard J Pisani-Ferry J S S T and Wolff G 2021 *Policy Contrib.* **4**
4. О Н Фаворский С П Филиппов и Полищук В Л 2017 *Вестник Российской Академии Наук* **8** 679–688
5. M Kanniche R Gros-Bonnivard P J J V M J M A and Bouallou C 2010 *Appl. Therm. Eng.* **30** 53–62
6. Stanger R et al 2015 *Int. J. Greenh. Gas Control* **40** 55–125
7. Sifat N S and Haseli Y 2019 *Energies* **12(21):4143** 1–33
8. S F Cannone A L and Santarelli M 2021 *Energies* **14(2):387** 1–32
9. Zaichenko V M and Shterenberg V Y 2019 *Therm. Eng.* **66** 440–449
10. 2020 Future bridge *Special Report* (Technology Scouting - Carbon Capture: From Today's to Novel Technologies)
11. Cannone S et al 2020 *Ind. Eng. Chem. Res.* **59** 6977–6993
12. Bui M et al 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 1062–1176
13. Baker R et al 2017 *Glob. CCUS Innov. Nexus* **1** 210–220
14. 2021 Cover image: Volume 24 number 2, february 2021 *Special Report* (Ecol. Lett.)
15. Fang H et al 2009 *Int. J. Chem. Eng.* **2009(1687-806X)** 1–16
16. Zhu X et al 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 772–804
17. Naqvi R et al 2007 *Int. J. Greenh. Gas Control* **1** 19–30
18. Komaki A et al 2014 *Energy Procedia* **63** 490–496
19. Anderson R et al 2014 *Energy Procedia* **63** 511–523
20. Allam R et al 2017 *Energy Procedia* **114** 5948–5966
21. Patel S 2019 *Powermag* <https://www.powermag.com/300-mw-natural-gas-allam-cycle-power-plant-targeted-for-2022/>
22. Wimmer K and Sanz W 2020 *Int. J. Greenh. Gas Control* 103055
23. Rogalev A et al 2021 *Energies* **14(10):2927** 1–18
24. Rogalev A et al 2019 *J. Clean. Prod.* **236** 117592
25. Patel S 2021 *Powermag* <https://www.powermag.com/8-rivers-unveils-560-mw-of-allam-cycle-gas-fired-projects-for-colorado-illinois/>
26. Komarov I et al 2020 *E3S Web Conf.* **178(6):01027** 1–7
27. Rogalev A et al 2019 *E3S Web Conf.* **124**
28. Rogalev A et al 2019 *E3S Web Conf.* **124** 0–4
29. Heitmeir F et al 2006 *Graz Cycle - a Zero Emission Power Plant of Highest Efficiency* (National Energy Technology Laboratory: Gas Turbine Handbook) chapter 1.3.1.1 pp 81–95
30. Kosoy A et al 2018 *E3S Web Conf.* **65** 597–605
31. Borisov Y et al 2020 *E3S Web Conf.* **209** 597–605
32. Синкевич М В и др. 2021 *Теплофизика высоких температур* **59** 1–9
33. Синкевич М et al 2020 *E3S Web Conf.* **209(11):03023** 1–6
34. Marchionni M et al 2020 *SN Appl. Sci.* **2** 1–13

Детектирование переходов между высоколежащими ридберговскими состояниями Ca-40 с использованием эффекта автоионизации, оптического и микроволнового излучения

Б. Б. Зеленер, Е. В. Вильшанская, С. А. Саакян и В. А. Саутенков
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: bobozel@mail.ru

Статья поступила в редакцию 12 декабря 2022 г.

Аннотация. В настоящей работе продемонстрирован метод детектирования переходов между высоколежащими ридберговскими состояниями Ca-40 с использованием эффекта автоионизации, оптического и микроволнового излучения в непрерывно работающей магнитооптической ловушке. Проведены экспериментальные исследования ридберговских переходов $4s120s\ ^1S_0-4s120p\ ^1P_1$ с использованием резонансных лазерных пучков 672 нм, 796 нм и микроволнового излучения на частоте порядка 2 ГГц. Разработанный подход является универсальным и может быть применен для исследования структуры и энергий высоколежащих ридберговских состояний щелочноземельных металлов. <https://doi.org/10.33849/2022114>

1. ВВЕДЕНИЕ

Технологии создания датчиков микроволнового поля на основе ридберговских атомов обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными датчиками, включая чувствительность, селективность и широкий диапазон перестройки [1]. Традиционные приемники и датчики микроволнового поля, основанные на ридберговских атомах, имеют разные принципы работы. В атомарных датчиках фотоприемник, регистрирующий сигнал флуоресценции, аналогичен антенне и интерфейсной электронике традиционного приемника. Падающее микроволновое излучение в диапазоне частот от МГц до ТГц влияет на внутреннее состояние ридберговских атомов, в резонансном случае вызывает переходы между энергетическими уровнями, что, в свою очередь, накладывает модуляцию на оптические поля, проходящие через атомы. Эти модуляции считаются как спектральные характеристики электрического тока, создаваемого фотоприемником. В настоящей работе в качестве датчиков используются атомы щелочноземельного металла Ca-40. Особенностью атомов щелочноземельных металлов является возможность возбуждения одновременно двух электронов на вышележащие орбиты при помощи оптического излучения. Такой атом имеет очень короткое время жизни за счет возникновения автоионизационного состояния [2]. За пикосекундные времена внешний электрон из высоколежащего ридберговского состояния переходит за порог ионизации, а нижний электрон возвращается в основное состояние. В настоящей работе мы описываем метод детектирования переходов между высоколежащими ридберговскими состояниями Ca-40 с использованием эффекта автоионизации, оптического и микроволнового излучения в непрерывно работающей магнитооптической ловушке (МОЛ) [3].

2. СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА

В эксперименте используется 5 непрерывных лазеров: 423 нм — лазер, создающий МОЛ, 672 нм — лазер оптической накачки, 796 нм — лазер, создающий ридберговские атомы, 397 нм и 866 нм — лазеры, используемые для создания ионов и их регистрации с помощью лазерно-индуцированной флуоресценции (LIF), а также

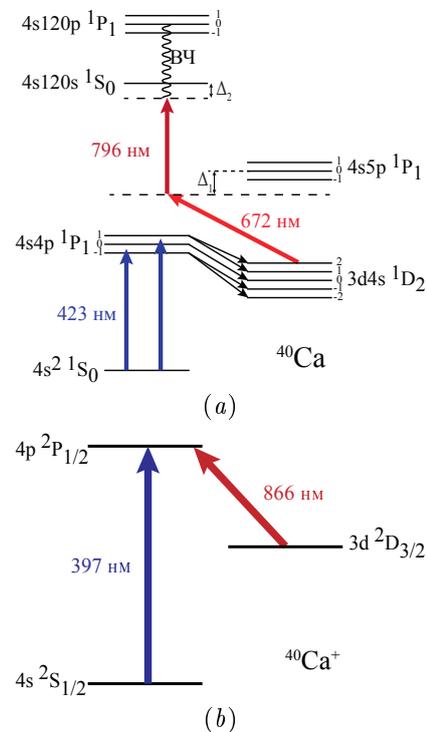


Рисунок 1. Схема энергетических уровней атома (a) и однозарядного иона (b) Ca-40. Δ_1 и Δ_2 — частоты отстроек лазерного и радиочастотного излучения от резонансов $4s120s\ ^1P_1$ и $4s120s\ ^1S_0$ соответственно; ВЧ — микроволновое излучение с частотой 1.987 ГГц.

антенну, излучающую микроволновое излучение на частоте около 2 ГГц. Схема уровней нейтрального атома Ca-40 и иона Ca⁺-40, задействованных в эксперименте, приведена на рисунке 1.

Температура атомов МОЛ около 3 мК. Лазер на длине волны 796 нм непрерывно сканируется по частоте в диапазоне 0.4 ГГц. Лазер на длине волны 423 нм привязан по частоте к атомному переходу Ca-40 в горячей ячейке, а остальные лазеры привязаны по частоте к стабильным интерферометрам Фабри-Перо с точностью не хуже 1 МГц. В эксперименте мы фокусируем сигнал флуоресценции нейтральных атомов Ca-40 и

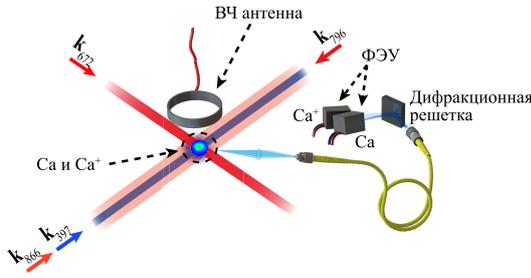


Рисунок 2. Принципиальная схема установки по регистрации микроволновых резонансов с помощью антенны, расположенной вне вакуумной камеры.

ионов Ca^{+} -40, полученных в результате автоионизации при помощи линзы в оптическое волокно (рисунок 2). Далее при помощи дифракционной решетки мы разделяем сигнал флуоресценции нейтральных атомов МОЛ на длине 423 нм и ионов на длине волны 397 нм и направляем в разные фотоэлектронные умножители. Поскольку ионы имеют малую концентрацию, для увеличения интенсивности сигнала флуоресценции необходимо постоянно переводить ионы в возбужденное состояние при помощи лазера на длине волны 397 нм интенсивностью $1.5 \times 10^4 \text{ Вт/м}^2$ и лазера на длине волны 866 нм интенсивностью $0.4 \times 10^4 \text{ Вт/м}^2$ (радиус обоих пучков около 10^{-3} м). Более подробно устройство установки по лазерному охлаждению атомов Ca -40 описано в [4].

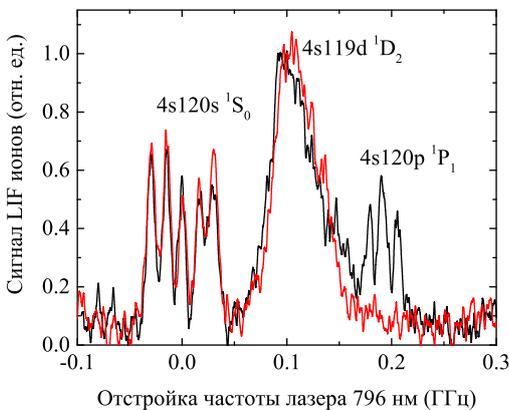


Рисунок 3. Спектр LIF ионов Ca -40 в результате автоионизации ридберговских атомов в зависимости от отстройки лазера на длине волны. Красная линия — микроволновое излучение выключено; черная линия — микроволновое излучение включено.

В первом эксперименте мы записывали сигнал LIF ионов, сканируя лазер на длине волны 796 нм с линейной поляризацией без микроволнового поля в области резонансов $4s120s \ ^1S_0$ и $4s120d \ ^1D_2$. Отстройка от резонансного уровня лазера с длиной волны 672 нм с линейной поляризацией составляет $\Delta_1 = 120 \text{ МГц}$. Отстройка

позволяет наблюдать когерентный двухфотонный резонанс на переходе $3d4s \ ^1D_2 - 4s120s \ ^1S_0$. Сигнал LIF ионов в данной схеме в результате автоионизации ридберговских атомов Ca -40 представлен на рисунке 3 (красная линия). Далее мы записывали сигнал LIF ионов, сканируя лазер на длине волны 796 нм в присутствии лазера на длине волны 672 нм с отстройкой Δ_1 и линейно поляризованного микроволнового поля на частоте 1.987 ГГц, что соответствует отстройке от резонанса $\Delta_2 = 170 \text{ МГц}$ (рисунок 1). Такая конфигурация полей позволила нам наблюдать когерентный трехфотонный оптомикроволновый резонанс $4s120p \ ^1P_1$ (см. черную линию на рисунке 3). Как видно из рисунка 3, в эксперименте наблюдается расщепление детектируемых резонансов. Возможные причины расщепления резонансов связаны с динамическим эффектом Штарка. В дальнейших исследованиях предполагается провести детальный теоретический и экспериментальный анализ влияния этого эффекта.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе продемонстрирован метод детектирования переходов между высоколежащими ридберговскими состояниями Ca -40 с использованием эффекта автоионизации, оптического и микроволнового излучения в непрерывно работающей магнитооптической ловушке. Проведены экспериментальные исследования ридберговских переходов $4s120s \ ^1S_0 - 4s120p \ ^1P_1$ с использованием резонансных лазерных пучков 672 нм, 796 нм и микроволнового излучения на частоте порядка 2 ГГц. Также хотелось бы отметить, что проведение подробного анализа подобных спектров позволит контролировать интенсивность приложенных лазерных и микроволновых полей, например, в экспериментах по созданию высокоточных часов на основе атомов щелочноземельных металлов. Разработанный метод регистрации микроволновых резонансов является универсальным и может быть применен для исследования структуры и энергий высоколежащих ридберговских состояний любых щелочноземельных металлов имеющих оптические переходы для однозарядных ионов с любыми орбитальными и магнитными квантовыми числами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-01056-22-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fancher C T, Scherer D R, John M C S and Marlow B L S 2021 *IEEE Transactions on Quantum Engineering* **2** 3501313
2. Gallagher T F 1988 *Rep. Prog. Phys.* **51** 143–88
3. Зеленер Б Б, Вильшанская Е В, Саакян С А, Саутенков В А, Зеленер Б В и Фортвов В Е 2021 *Письма в ЖЭТФ* **113** 92–5
4. Зеленер Б Б, Аршинова И Д, Бобров А А, Вильшанская Е В, Саакян С А, Саутенков В А, Зеленер Б В и Фортвов В Е 2018 *Письма в ЖЭТФ* **108** 829–33