

Вестник ОИВТ РАН
Том 9 №1 (2023)



Вестник Объединенного института высоких температур

Vestnik Obedinennogo Instituta Vysokih Temperatur

Том 9

2023

ВЕСТНИК ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

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

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

Главный редактор: академик РАН Петров О.Ф.

Редакционная коллегия:

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

Адрес редакции:

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

Тел.: (495) 485-94-09

e-mail: vestnik@jiht.ru

<http://vestnik.jiht.ru>

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

Содержание

Низкотемпературная плазма

Наушкин В. Н., Липаев А. М., Зобнин А. В., Усачев А. Д., Петров О. Ф., Тома М. Х., Плазменно-пылевые волны в протяженном пылевом облаке, возбуждаемые внешним источником 4

Теплофизические свойства веществ

Кашурин О. В., Кондратьев Н. Д., Ланкин А. В., Норман Г. Э., Молекулярно-динамическое исследование диизопропилового эфира: вязкость и растворимость 9

Теплообмен и физическая газодинамика

Конюхов А. В., Левашов П. Р., Лихачев А. П., О нейтральной устойчивости ударных волн в двухфазной системе жидкость–пар 17

Васильев Н. В., Зейгарник Ю. А., Вавилов С. Н., Лиджиев Е. А., Эволюция и характеристики одиночных пузырей при кипении жидкости, недогретой до температуры насыщения: итоги экспериментального исследования 23

Горение и детонация

Загитъко А. В., Зарецкий Н. П., Сальников С. Е., Федин Д. Ю., Мацуков И. Д., Алексеев В. И., Оптический анализ взрывоопасных и масштабных газокапельных выбросов топлив в атмосферу оптронами с инфракрасными газоанализаторами 27

Ефремов В. П., Уткин А. В., Фронт ударной волны в материалах на основе диоксида кремния 35

Экстремальные состояния вещества

Онегин А. С., Демьянов Г. С., Левашов П. Р., Проблема несоответствия вириального и термодинамического методов расчета давления однокомпонентной плазмы при использовании периодических граничных условий 40

Проблемы энергетики

Петренко Е. М., Семенова В. А., Липатова И. А., Развитие метода определения остаточной емкости литий-тионилхлоридных источников тока 46

Жук А. З., Иванов П. П., Долженко А. В., Кочанова С. А., Семенова В. А., Школьников Е. И., Липатова И. А., Моделирование начальных стадий процесса окисления активированного алюминия в воде 50

Петренко Е. М., Семенова В. А., Липатова И. А., Метод диагностики литиевых химических источников тока на основе акустической спектроскопии 57

Павлов С. В., Кисленко В. А., Кисленко С. А., Влияние концентрации дефектов в графене на емкость двойного слоя в водных растворах: DFT-моделирование 60

Разное / Междисциплинарные проблемы

Тригер С. А., Шнип А. И., Математическая модель волнового эпидемического процесса при влиянии карантинных мер 65

Плазменно-пылевые волны в протяженном пылевом облаке, возбуждаемые внешним источником

В. Н. Наумкин¹, А. М. Липаев¹, А. В. Зобнин¹, А. Д. Усачев¹, О. Ф. Петров¹
и М. Х. Тома²

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

² Первый институт физики Гиссенского университета имени Юстуса Либиха, кольцо Генриха Баффа 16, Гисен, земля Гессен 35392, Германия

E-mail: naumkin@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 1 сентября 2023 г.

Аннотация. Экспериментально исследованы характеристики плазменно-пылевых волн в протяженном изотропном плазменно-пылевом облаке при их возбуждении дополнительным кольцевым электродом. Эксперименты проводились на космической аппаратуре “Плазменный кристалл-4” на борту Международной космической станции. Плазма создавалась разрядом постоянного тока величиной 0.5 мА в аргоне при давлении 11.5 Па в стеклянной газоразрядной трубке с внутренним диаметром 30 мм. Диаметр пылевых частиц составлял 3.38 мкм. Частоты возбуждения варьировались от 1 до 10 Гц, а их амплитуда выбиралась минимально возможной, чтобы обеспечить линейный режим колебаний. Получено дисперсионное соотношение для плазменно-пылевой волны в приведенных условиях. Интерпретация полученных результатов проводилась в рамках линеаризованного гидродинамического приближения. Показано значительное влияние конечных размеров трубки на длинноволновую часть дисперсионного соотношения. <https://doi.org/10.33849/2023101>

1. ВВЕДЕНИЕ

Плазменно-пылевые волны представляют собой широкий класс динамических коллективных явлений в пылевой плазме. Впервые на возможность существования таких волн было обращено внимание в 1990 году применительно к космической плазме [1]. Вскоре самовозбуждающиеся плазменно-пылевые волны были обнаружены в лабораторных установках [2], которые являются одним из многочисленных видов плазменно-пылевых неустойчивостей [3]. Инструментальные измерения параметров плазменно-пылевых волн производятся с помощью современных цифровых видеокамер с высоким пространственным и временным разрешением [4]. С расширением экспериментальных условий, в частности, при увеличении параметра неидеальности пылевой подсистемы, были получены продольные и поперечные решеточные волны в двумерных плазменно-пылевых кристаллах [5]. Отличительной чертой плазменно-пылевых волн является их очень низкая частота (порядка нескольких единиц–десятков герц) и скорость распространения (порядка единиц–десятков сантиметров в секунду). Недавно было показано, что в струнной плазменно-пылевой жидкости фазовая скорость пыле-акустической волны значительно уменьшается [6]. В то же время необходимо отметить, что сегодня практически отсутствуют экспериментальные исследования плазменно-пылевых волн в протяженных трехмерных облаках при их возбуждении внешним источником с заданной частотой и амплитудой. Как правило, при самовозбуждении плазменно-пылевых волн они характеризуются одной основной частотой, а их амплитуду нельзя считать малой, что ограничивает применение линейных аналитических приближений.

В данной работе проводится экспериментальное исследование распространения линейных колебаний в протяженном изотропном трехмерном плазменно-пылевом облаке в положительном столбе газового разряда постоянного тока, возбуждаемых дополнительным коль-

цевым электродом, на который подавался дополнительный синусоидальный сигнал в режиме стабилизации тока в диапазоне частот от 1 до 10 Гц, и определение дисперсионного соотношения для данного типа волн.

2. СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент проводился на космической аппаратуре “Плазменный кристалл-4” (КА ПК-4), установленной на Международной космической станции. Подробное описание КА ПК-4 и режимы ее функционирования приведены в [7]. Схема эксперимента приведена на рисунке 1. Установка включала в себя систему глубокой вакуумной откачки и систему напуска аргона.



Рисунок 1. Схема эксперимента для исследования плазменно-пылевых волн в газовом разряде постоянного тока.

Разряд постоянного тока создавался в аргоне при давлении 11.5 Па между двумя электродами в стеклянной П-образной газоразрядной трубке с внутренним диаметром 30 мм и межэлектродным промежутком длиной 75 см. При этом положительный столб равномерно заполнял все межэлектродное пространство за исключением небольшой прикатодной области. Ток разряда

составлял $I_{DC} = 0.5$ мА. Химический состав разрядной плазмы стабилизировался газовой диффузной связью объема трубки с проточной магистралью. Использовались 2 режима разряда — режим постоянного тока (ПТ) для транспортировки пылевых частиц и режим постоянного тока с переключающейся полярностью (ПП) для стабилизации положения плазменно-пылевого облака в заданной области разрядной трубки. Частота переключения полярности составляла 500 Гц. Монодисперсные пластиковые сферические пылевые частицы диаметром 3.38 мкм инжектировались в плазму с помощью электромагнитного механического инжектора и транспортировались в экспериментальную зону осевым электрическим полем с соответствующей полярностью. По мере достижения пылевым облаком требуемого осевого положения режим разряда в трубке переключался из режима ПТ в режим ПП, и положение облака стабилизировалось. Длина облака составляла до 6 см, а его диаметр около 12 мм.

Микрочастицы в плазме подсвечивались излучением диодного лазера, луч которого был сфокусирован в “лазерный нож”, т.е. в одной плоскости он был развернут и занимал значительную часть ширины трубки (более 18 мм), а в перпендикулярной плоскости сфокусирован в перетяжку, от 60 мкм в самой узкой части до 120 мкм на краях поля зрения [7]. Длина волны излучения лазера составляла 532 нм, а мощность варьировалась от 20 до 240 мВт с помощью изменения тока лазерного диода и составляла в данном эксперименте около 100 мВт. Излучение лазера, рассеянное микрочастицами, регистрировалось двумя видеокамерами с разрешением 1600×480 пикселей при частоте кадров 70 Гц и записывалось на компьютер. Пространственное (пиксельное) разрешение изображений микрочастиц составляло 14.2 мкм. Типичный вид облака представлен на рисунке 2(а) и представляет собой протяженную однородную изотропную плазменно-пылевую структуру жидкостного типа. Счетная плотность микрочастиц n_d определялась поперечным сканированием облака “лазерным ножом” и составила 140 мм^{-3} .

3. МЕТОДИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ И РЕГИСТРАЦИИ ПЛАЗМЕННО-ПЫЛЕВОЙ ВОЛНЫ

Для возбуждения плазменно-пылевой волны использовался кольцевой электрод, установленный на внутренней поверхности газоразрядной трубки. Питание электрода осуществлялось в режиме стабилизации тока I_{el} . При $I_{el} = 0$ электрод имеет потенциал стенки трубки и не влияет на разряд и плазменно-пылевое облако. При подаче на электрод отрицательного напряжения от генератора сигналов происходит локальное уплотнение облака, которое затем распространяется в нем и затухает. Возбуждение плазменно-пылевых волн проводилось при подаче на электрод синусоидального тока величиной $I_{el} = 10, 20$ и 50 мкА при наличии постоянной составляющей $I_{el0} = -10$ мкА на частотах 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 10 Гц. Распространение волны в облаке регистрировалось с помощью цифровых видеокамер.

Так как целью исследований были изучение плазменно-пылевых волн в линейном режиме, то амплитуда воздействия на плазменно-пылевое облако вы-

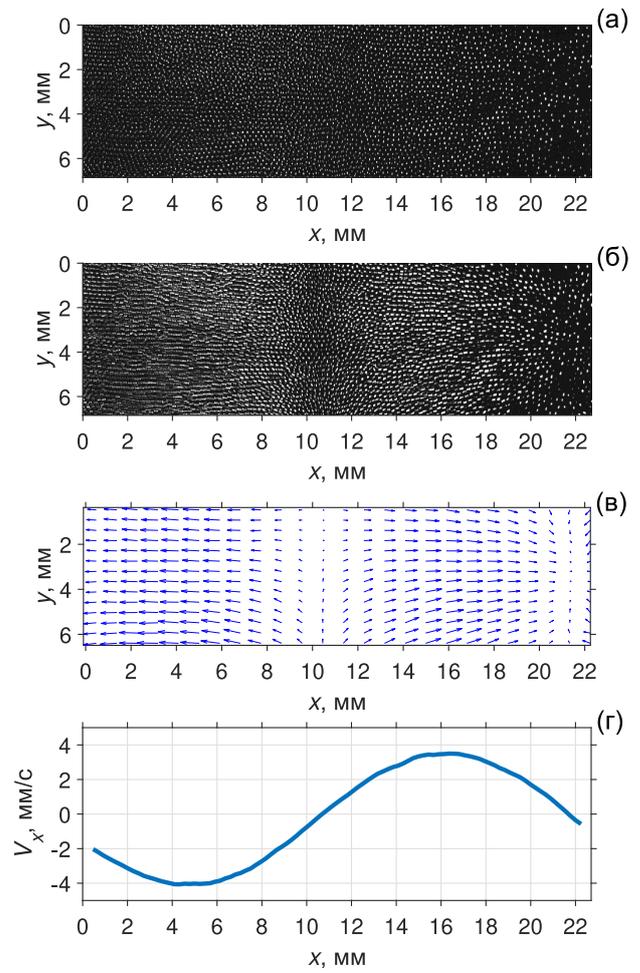


Рисунок 2. Плазменно-пылевая структура при токе на внутренний электрод равном 0 мкА (а); та же структура, когда на внутренний электрод подан гармонический ток с частотой 1 Гц и амплитудой 20 мкА (б); поле скоростей, полученное методом измерения скоростей изображения частиц (Particle image velocimetry — PIV) (в); профиль распределения в пространстве проекции векторов скоростей частиц на ось абсцисс (г).

биралась минимально возможной. Это определялось чувствительностью метода регистрации плазменно-пылевой волны. Было опробовано два метода — метод измерения распределения счетной концентрации пылевых частиц и метод осевого распределения осевых скоростей пылевых частиц. Второй метод оказался более чувствительным и использовался в данной работе. Данный метод определяет физическое смещение пылевых частиц за межкадровый промежуток времени. На рисунке 2(а) приведен кадр из видео, показывающий невозмущенное плазменно-пылевое облако. На рисунке 2(б) показано облако при воздействии на него синусоидальным сигналом амплитудой 20 мкА и частотой 4 Гц. На рисунке 2(в) построено поле скоростей пылевых частиц во всей области поля зрения видеокамеры, а на нижнем рисунке 2(г) показано усреднение векторного поля рисунка 2(в) по вертикальным сегментам. Как видно, полученное распределение $V_x(x)$ обладает хорошим отношением сигнал/шум и может быть использовано при значительном уменьшении амплитуды волны с целью перехода в линейный режим.

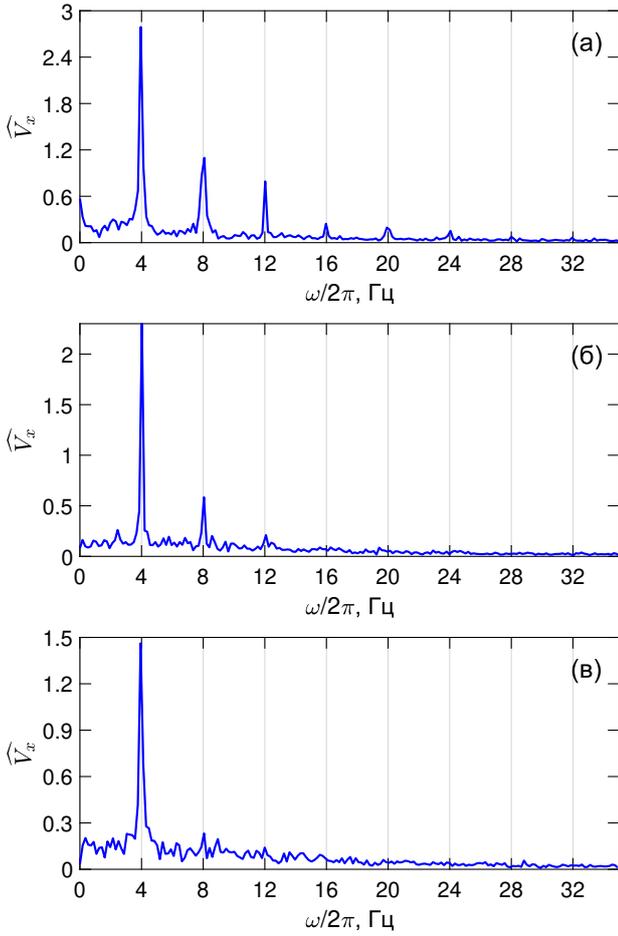


Рисунок 3. Спектральная амплитуда \widehat{V}_x осевой компоненты скорости пылевых частиц $V_x(t)$ для различной амплитуды тока возбуждающего электрода: а) 50 мкА; б) 20 мкА и в) 10 мкА. Частота модуляции тока — 4 Гц.

Для контроля линейности пыле-акустической волны применялся Фурье-анализ полученных колебаний. На рисунке 3 представлены спектры Фурье пыле-акустической волны с частотой 4 Гц и различной амплитудой. Видно, что при снижении амплитуды возбуждающего тока электрода до 10 мкА, интенсивность гармоник, кратных основной частоте 4 Гц, значительно уменьшилась до полного их исчезновения, что свидетельствует о линейности волновых процессов. В своих экспериментах мы исследовали только линейные волны. Однако для исследования волновых явлений статических представлений недостаточно, а необходимо еще и пространственно-временное представление. На основании видеоданных были построены периодограммы для разных частот возбуждения. На периодограмме по осям абсцисс и ординат отложены, соответственно, время и пространственная координата вдоль направления распространения волны, которая совпадает с осью газоразрядной трубки, а цветом обозначена проекция скорости движения микрочастиц на ось газоразрядной трубки, т.е. компонента скорости, направленная вдоль вектора распространения волны (см. рисунок 4). На рисунке четко видны наклонные полосы, характерные для распространения бегущей волны. По наклону полос была определена фазовая скорость волн, которая составила 50–200 мм/с в диапазоне частот 1–10 Гц.

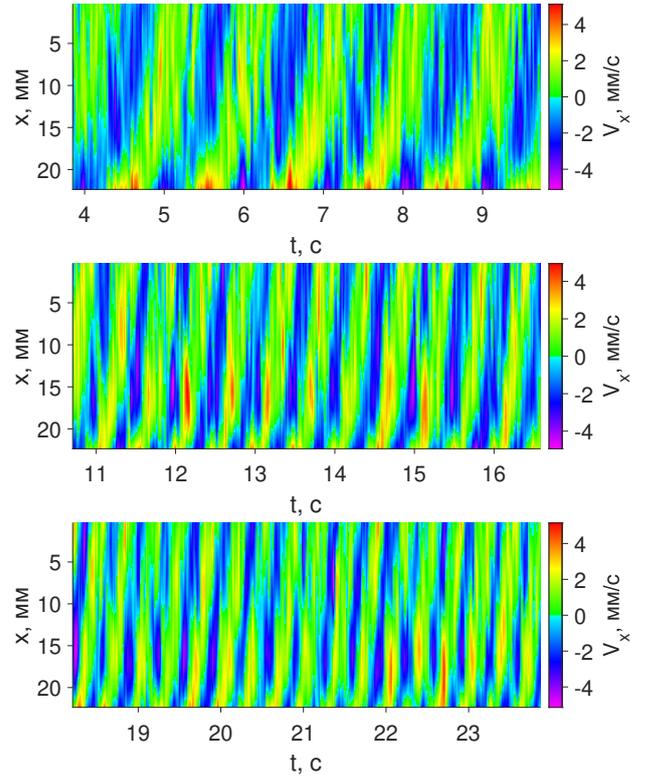


Рисунок 4. Периодограммы для частот возбуждения 1, 2 и 3 Гц.

4. ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ: МОДЕЛЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Основываясь на линейном характере наблюдаемых плазменно-пылевых волн, интерпретация экспериментальных результатов проводилась в рамках линеаризованного гидродинамического приближения. Уравнения непрерывности для потоков ионов и пылевых частиц имеют вид

$$\nabla(n_i u_i) = -\dot{n}_i + \nu_i n_e - \nu_r n_d, \quad (1)$$

$$\nabla(n_d u_d) = -\dot{n}_d, \quad (2)$$

где n_i и n_d — концентрации ионов и пылевых частиц, соответственно, u_i и u_d — их среднемассовые скорости, n_e — концентрация электронов, ν_i — частота ионизации, ν_r — коэффициент скорости рекомбинации на пылевых частицах. Рассматривая только достаточно длинноволновые (с длиной волны, значительно превышающей длину свободного пробега ионов) и низкочастотные (частота много меньше плазменной ионной частоты) волны, используем для описания движения ионов гидродинамическим приближением и пренебрежем их инерцией.

$$m_i \nu_{in} u_i = -e \nabla \varphi - \frac{T_i \nabla n_i}{n_i}, \quad (3)$$

где e — элементарный заряд, φ — электрический потенциал, m_i — масса иона, ν_{in} — транспортная частота столкновений ионов с нейтралами, T_i — температура ионов. Для пылевых частиц пренебрежем силами ионного увлечения и термофореза, так что

$$m_d \dot{u}_d = e Z_d \nabla \varphi - m_d \nu_{dn} u_d, \quad (4)$$

где m_d — масса пылевой частицы, Z_d — ее зарядовое число (учтено, что пылевые частицы заряжены отрицательно), ν_{dn} — эффективная частота столкновений пылевых частиц о газ (постоянная времени вязкого торможения). Для электронов примем распределение по Больцману, что дает

$$\delta n_e = \frac{e}{T_e} \delta \varphi, \quad (5)$$

где T_e — температура электронов (в энергетических единицах). Распределение электрических потенциалов описывается уравнением Пуассона:

$$\varepsilon_0 \Delta \varphi = en_e + eZ_d n_d - en_i. \quad (6)$$

Примем, что в невозмущенном облаке среднemasовые скорости ионов и пылевых частиц равны 0. После линеаризации уравнений и перехода к Фурье компонентам малых вариаций концентраций и электрического потенциала, обычным способом получается дисперсионное уравнение

$$1 + \frac{1}{k^2 \lambda_{De}^2} + \frac{1}{k^2 \lambda_{Di}^2 - i\omega \lambda_{Di}^2 / D_i} - \frac{\omega_{pd}^2}{\omega(\omega + i\nu_{dn})} - \frac{\nu_i}{k^2 \lambda_{De}^2 (k^2 D_i - i\omega)} - \frac{\nu_i \omega_{pd}^2}{Z_d (k^2 D_i - i\omega) \omega (\omega + i\nu_{dn})} = 0, \quad (7)$$

где $\lambda_{De} = \sqrt{\varepsilon_0 T_e / (e^2 n_e)}$ — электронный радиус Дебая, $\lambda_{Di} = \sqrt{\varepsilon_0 T_i / (e^2 n_i)}$ — ионный радиус Дебая, $\omega_{pd} = eZ_d \sqrt{n_d / (\varepsilon_0 m_d)}$ — плазменная пылевая частота, $D_i = T_i / (m_i \nu_{in})$ — коэффициент диффузии ионов. Это дисперсионное уравнение отличается от обычного уравнения для пылевого звука в пределе $\omega \ll \nu_{in}$ наличием двух последних слагаемых. Учитывая, что частоты колебаний много меньше частоты рекомбинации и то, что в равновесных условиях $\nu_i n_d \approx \nu_i n_e$, можно получить более простое уравнение

$$1 + \frac{1}{k^2 \lambda_D^2} - \frac{\omega_{pd}^2}{\omega(\omega + i\nu_{dn})} - \frac{\nu_i}{k^2 D_i} \left(\frac{1}{k^2 \lambda_{De}^2} + \frac{n_e \omega_{pd}^2}{Z_d n_d \omega (\omega + i\nu_{dn})} \right) = 0, \quad (8)$$

где $\lambda_D^{-2} = \lambda_{De}^{-2} + \lambda_{Di}^{-2}$ — радиус Дебая ион-электронной плазмы, $D_i = T_i / (m_i \nu_{in})$ — коэффициент диффузии ионов. Первые члены уравнения (8) соответствуют известному дисперсионному уравнению [1] для пылезвуковых волн в равновесной изотропной плазме. Член, пропорциональный $L^2 = \nu_i / D_i$, описывает влияние на распространение волн пространственно-неоднородной рекомбинации на пылевых частицах и задает пространственный масштаб, при котором это влияние становится существенным. Частоту ионизации можно оценить как $\nu_i \approx 4D_a / (R_t - R_c)^2$, где $R_c \approx 0.8$ см — радиус облака, $D_a \approx T_e / (m_i \nu_{in})$ — коэффициент амбиполярной диффузии, $R_t = 1.5$ см — радиус разрядной трубки. Полу-

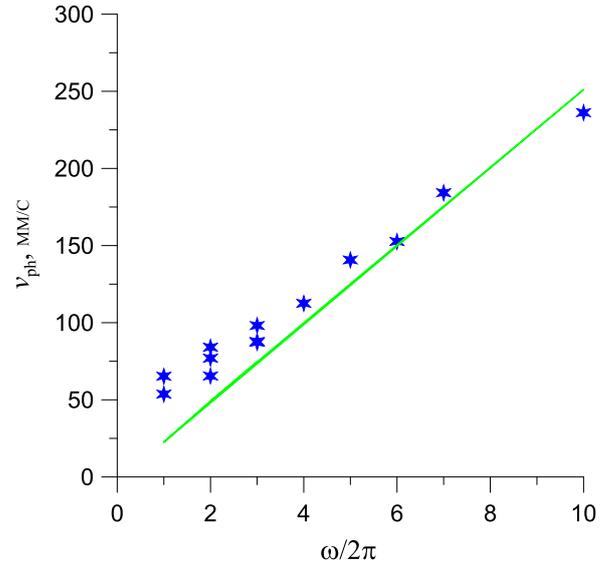


Рисунок 5. Фазовая скорость плазменно-пылевой волны в зависимости от частоты возбуждения. Сплошная линия — расчетная зависимость, звездочки — экспериментальные данные.

ченное уравнение описывает распространение затухающих волн. Для рассматриваемых длинноволновых колебаний можно пренебречь первым и третьим членами в уравнении (8). Тогда, пренебрегая мнимой частью, получаем уравнение

$$\frac{D_i}{\nu_i} \approx \frac{\lambda_D^2}{k^2 \lambda_{De}^2} + \frac{\omega_{pd}^2 \lambda_D^2 n_e}{Z_d n_d \omega^2}. \quad (9)$$

В этом случае фазовая скорость волны будет определяться выражением

$$c_{ph} = \frac{\omega}{k} = \sqrt{(\omega^2 / k_i^2 - c_d^2)}, \quad (10)$$

где $k_i^2 = \nu_i \lambda_D^2 / (D_i \lambda_{De}^2)$, а $c_d^2 = (\lambda_D^2 / \lambda_{De}^2) (Z_d T_e / m_d)$. Групповая скорость будет определяться выражением

$$c_{gr} = \frac{\partial \omega}{\partial k} = - \frac{(\omega^2 / k_i^2 - c_d^2)^{3/2}}{c_d^2}. \quad (11)$$

Для условий экспериментов справедливы оценки $T_i = 300$ К, $T_e = 3$ эВ, $n_e = 6 \cdot 10^8$ см⁻³, $n_d = 1.34 \cdot 10^5$ см⁻³, $Z_d = 1200$, $m_d = 3.1 \cdot 10^{-14}$ кг, давление аргона 11 Па. В этих условиях $k_i \approx 0.25$ мм⁻¹, а $c_d \approx 1.1$ см/с.

На рисунке 5 представлена зависимость фазовой скорости волны от частоты возбуждения, рассчитанная по формуле (10), а также экспериментальные значения фазовой скорости. Наблюдается удовлетворительное согласие между измеренными и модельными фазовыми скоростями плазменно-пылевой волны. Расхождение в области низких частот объясняется тем, что длина волны становится соизмеримой с размерами облака.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование распространения плазменно-пылевой волны в протяженном изотропном трехмерном плазменно-пылевом облаке. Измерения проводились в плазме газового разряда низкого давления. Волна возбуждалась синусоидальным током, подаваемым на встроенный электрод с частотой в диапазоне 1–10 Гц. Параметры волны — амплитуда, длина и фазовая скорость — определялись с использованием периодограмм, построенных по смещению пылевых частиц на последующих видеокадрах. Особое внимание уделялось обеспечению линейности волновых процессов. Линейность режима волны контролировалась Фурье-анализом регистрируемых колебаний. Получено экспериментально определенное дисперсионное соотношение для бегущих плазменно-пылевых волн. Основываясь на линейном характере наблюдаемых плазменно-пылевых волн, интерпретация экспериментальных результатов проводилась в рамках линеаризованного гидродинамического приближения. Получено удовлетворительное согласие между измеренными и расчетными фазовыми скоростями плазменно-пылевой волны.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Госкорпорацию “Роскосмос” и Европейское космическое агентство за техническую помощь в проведении космического эксперимента “Плазменный кристалл” на борту Международной космической станции. Анализ результатов выполнен при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Госзадание № 075-01129-23-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rao N N, Shukla P K and Yu M Y 1990 *Planet. Space Sci.* **38** 543–546
2. Barkan A, Merlino R L and D’Angelo N 1995 *Phys. Plasmas* **2** 3563–3565
3. Fortov V E, Usachev A D, Zobnin A V, Molotkov V I and Petrov O F 2003 *Phys. Plasmas* **10** 1199–1208
4. Jaiswal S *et al* 2018 *Phys. Plasmas* **25** 083705
5. Melzer A 2019 *Physics of Dusty Plasmas: An Introduction* 1st ed (*Lecture Notes in Physics* vol 962) (Springer Cham)
6. Schwabe M *et al* 2020 *New J. Phys.* **22** 083079
7. Pustynnik M Yu *et al* 2016 *Rev. Sci. Instrum.* **87** 093505

Молекулярно-динамическое исследование диизопропилового эфира: вязкость и растворимость

О. В. Кашурин^{1,2}, Н. Д. Кондратюк^{1,2,3}, А. В. Ланкин^{1,2} и Г. Э. Норман^{1,2,3}

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

³ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
Мясницкая 20, Москва 101000, Россия

E-mail: kashurin.ov@phystech.edu

Статья поступила в редакцию 17 октября 2023 г.

Аннотация. Простые эфиры, включая диизопропил, являются перспективными компонентами жидких мембран — ион-селективных барьеров, которые могут использоваться для выделения из водных растворов редких элементов и создания новых электрохимических источников тока. Многообразие смесей органических веществ, содержащих диизопропил, делает целесообразным для их исследования использование методов молекулярной динамики. При этом необходимо определить межатомный потенциал, способный на качественном уровне моделировать жидкие мембраны на основе простых эфиров. С этой целью в данной работе проводится верификация четырех классических межатомных потенциалов: GAFF, OPLS-AA, CHARMM и COMPASS. Оценивается точность воспроизведения транспортных и термодинамических свойств диизопропила и его растворов. Для каждого из четырех потенциалов рассчитываются плотность и вязкость диизопропилового эфира в диапазоне температур 243–333 К. Было установлено, что все четыре потенциала хорошо воспроизводят плотность диизопропилового эфира. Однако GAFF и OPLS-AA в 1.5–2 раза завышают коэффициенты вязкости. При комнатных температурах потенциал CHARMM удовлетворительно воспроизводит вязкость: отклонение от эксперимента в пределах 20–40%. Потенциал COMPASS наиболее точно воспроизводит вязкость диизопропила, давая отклонение в области комнатных температур не более 2–4%. В работе также с использованием CHARMM и COMPASS оцениваются по порядку величины взаимная растворимость диизопропила и воды и коэффициенты распределения этанола в системе вода–диизопропил. Потенциал CHARMM попадает в тот же порядок растворимости и коэффициентов распределения, что и экспериментальные данные. Потенциал COMPASS дает отклонение на порядок для растворимости и коэффициентов распределения. По результатам проведенного сравнения установлено, что потенциал CHARMM является наиболее подходящим для качественного моделирования жидких мембран на основе простых эфиров. <https://doi.org/10.33849/2023102>

1. ВВЕДЕНИЕ

Диизопропиловый эфир — простой алифатический эфир с формулой $C_6H_{14}O$, представляет собой бесцветную жидкость, растворимую в органических растворителях. Он используется как органический растворитель в химической промышленности при производстве красителей и смол, а также для выделения и очистки различных веществ методом экстракции [1–3]. Добавление диизопропилового эфира к бензину, аналогично добавлению метил-трет-бутилового эфира, позволяет сократить выбросы частиц сажи и монооксида углерода при работе двигателей внутреннего сгорания [4–6].

Диизопропиловый эфир представляет практический интерес не только как промышленный растворитель и добавка к топливу, но и как компонент электрохимических источников тока и систем выделения редких металлов из растворов. Простые эфиры могут стать ключевым компонентом ион-селективных барьеров, представляющих собой “жидкую мембрану” [7, 8], где слой несмешивающейся с водой органической жидкости разделяет два слоя водного раствора. Селективная проницаемость такого слоя по отношению к разным ионам может использоваться как для выделения из водных растворов редких элементов, таких как литий или рубидий, так и при создании новых перспек-

тивных электрохимических источников тока типа проточных Red/Ox элементов [9–12].

Одними из наиболее интересных компонент, которые могут обеспечивать селективность “жидкой мембраны”, являются простые эфиры: краун-эфиры и криптанды. Причем, если по диизопропиловому эфиру в литературе имеется достаточно широкий набор экспериментальных данных [13–19], то для краун-эфиров и криптандов они значительно более скудны. Это делает диизопропиловый эфир удобным объектом отработки методов молекулярно-динамического моделирования, которые в перспективе должны быть пригодны для более широкого класса простых эфиров, включая краун-эфиры и криптанды.

Для изучения применимости метода молекулярной динамики (МД) необходимо определиться с набором свойств, по которым будет оцениваться качество модели. При описании работы ион-селективного барьера типа жидкой мембраны наибольшее значение имеет описание подвижности процессов в среде простого эфира и содержащих его растворов. Причем качество описания процессов переноса хорошо коррелирует с точностью описания транспортных свойств системы: вязкостью и диффузией. Кроме транспортных свойств важное значение при моделировании жидких мембран на

основе простых эфиров имеет правильное воспроизведение в МД термодинамических свойств системы: растворимости и коэффициентов распределения.

Хотя диизопропиловый эфир является широко используемым и легкодоступным веществом, исследование свойств его смесей с другими органическими веществами все еще является актуальной задачей [6, 20]. Многообразие смесей органических веществ, включающих диизопропиловый эфир, делает целесообразным для их исследования использование методов компьютерной химии, таких как метод молекулярной динамики, которые широко используются для исследования структуры и свойств жидкостей [21–23]. Примеры расчета динамических свойств водных растворов приведены в работах [24, 25].

Физической основой методов молекулярной динамики являются межатомные потенциалы — математические функции для расчета потенциальной энергии системы атомов с заданными положениями в пространстве. Поэтому точность моделирования при использовании МД определяется тем, насколько верно используемый межатомный потенциал воспроизводит силовое взаимодействие между атомами и молекулами исследуемого вещества. Верификация широкого многообразия межатомных потенциалов на основе экспериментальных или квантово-химических данных — важная задача современной МД [26–30].

Нужно отметить, что работы, посвященные молекулярно-динамическому моделированию диизопропилового эфира и его смесей с другими веществами, немногочисленны [31, 32]. В большинстве из них авторы проводили исследование только с использованием одного силового поля.

В нашей предыдущей работе [33] мы приводили результаты по расчетам плотности и коэффициентов вязкости диизопропила с использованием потенциалов GAFF, OPLS-AA и CHARMM. Однако недостаточная точность описания вязкости рассмотренными там потенциалами и необходимость оценки точности описания термодинамических свойств раствора диизопропила с водой побудила нас продолжить работу по верификации потенциалов.

В данной работе мы вводим в рассмотрение еще один распространенный потенциал — COMPASS, а также проводим более полное исследование с учетом термодинамических свойств раствора диизопропила с водой. Таким образом актуальность данной работы заключается в оценке применимости четырех классических межатомных потенциалов GAFF, OPLS-AA, CHARMM и COMPASS для качественного моделирования содержащих простые эфиры ион-селективных барьеров.

В рамках этой задачи оценивается точность воспроизведения транспортных свойств диизопропилового эфира в широком диапазоне температур при использовании выбранных потенциалов. Кроме того мы оцениваем термодинамические свойства диизопропила и его растворов. Для этого проводится сравнение влияния различных потенциалов на точность описания взаимной растворимости диизопропила и воды, а также коэффициентов распределения этанола в растворе воды и диизопропила. На основе полученных результатов делается вывод о пригодности каждого из потенциалов для качественного моделирования жидких мембран на основе простых эфиров.

2. МЕЖАТОМНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Для моделирования диизопропилового эфира в работе использовались 4 потенциала: General Assisted Model Building with Energy Refinement Force Field (GAFF) [34], Optimized Potentials for Liquid Simulations All-Atom (OPLS-AA) [35] с коррекцией зарядов, Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics (CHARMM) [36], версия 36, и COMPASS [37].

Функциональный вид потенциалов GAFF и OPLS-AA схож [34, 35]. В энергии учитываются валентные и невалентные взаимодействия между атомами:

$$E = E_{valent} + E_{non-valent}. \quad (1)$$

Валентные взаимодействия описываются гармонически колебаниями ковалентных связей, углов между тремя атомами и торсионными взаимодействиями:

$$E_{valent} = E_{bond} + E_{angle} + E_{dihedral}, \quad (2)$$

где

$$E_{bond} = \sum_b k_b (b - b_0)^2$$

$$E_{angle} = \sum_a k_a (\theta - \theta_0)^2$$

$$E_{dihedral} = \sum_d \sum_n \frac{k_{d,n}}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)].$$

Функциональный вид потенциала CHARMM также распадается на валентные и невалентные взаимодействия. При этом валентные взаимодействия содержат больше слагаемых [36]:

$$E_{valent} = E_{bond} + E_{angle} + E_{dihedral} + E_{Urey-Bradley} + E_{improper}, \quad (3)$$

где

$$E_{improper} = \sum_{improvers} k_\omega (\omega - \omega_0)^2$$

$$E_{Urey-Bradley} = \sum_{Urey-Bradley} k_u (u - u_0)^2.$$

E_{bond} , E_{angle} , $E_{dihedral}$ имеют тот же функциональный вид, что и у потенциала GAFF. Сумма $E_{Urey-Bradley}$ называется суммой Юри-Брэдли. В ней суммирование идет по всем цепочкам из трех последовательно связанных атомов. Сумма $E_{improper}$ описывает энергию изгиба атомов вне плоскости, а суммирование идет по набору из четырех атомов, которые не связаны последовательно.

Для потенциалов GAFF, OPLS-AA, CHARMM невалентные взаимодействия атомов описываются Леннард-Джонсовским и электростатическим потенциалами:

$$E_{non-valent} = \sum_{i \neq j} \left(4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_{ij}} \right).$$

Для потенциалов GAFF и CHARMM для определения параметров ϵ_{ij} и σ_{ij} используется комбина-

ционное правило Лоренца–Бертло, а для потенциала OPLS-AA — среднегеометрическое комбинационное правило.

Функциональный вид потенциала COMPASS самый сложный среди рассмотренных потенциалов. Он состоит из множества вкладов в энергию, учитывающих как взаимодействие Ван-дер-Ваальса и Кулона, так и колебания связей, углов между тремя атомами, торсионные взаимодействия и различные их перекрестные взаимодействия [37]:

$$E_{\text{total}} = E_b + E_\theta + E_\phi + E_\chi + E_{b,b'} + E_{b,\theta} + E_{b,\phi} + E_{\theta,\phi} + E_{\theta,\theta'} + E_{\theta,\theta',\phi} + E_q + E_{\text{vdw}}, \quad (4)$$

где

$$E_b = \sum_b \left[k_2 (b - b_0)^2 + k_3 (b - b_0)^3 + k_4 (b - b_0)^4 \right]$$

$$E_\theta = \sum_\theta \left[k_2 (\theta - \theta_0)^2 + k_3 (\theta - \theta_0)^3 + k_4 (\theta - \theta_0)^4 \right]$$

$$E_\phi = \sum_\phi \left[k_1 (1 - \cos \phi) + k_2 (1 - \cos 2\phi) + k_3 (1 - \cos 3\phi) \right]$$

$$E_\chi = \sum_\chi k_2 \chi^2$$

$$E_{b,b'} = \sum_{b,b'} k (b - b_0) (b' - b'_0)$$

$$E_{b,\theta} = \sum_{b,\theta} k (b - b_0) (\theta - \theta_0)$$

$$E_{b,\phi} = \sum_{b,\phi} (b - b_0) [k_1 \cos \phi + k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi]$$

$$E_{\theta,\phi} = \sum_{\theta,\phi} (\theta - \theta_0) [k_1 \cos \phi + k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi]$$

$$E_{\theta,\theta'} = \sum_{\theta,\theta'} k (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0)$$

$$E_{\theta,\theta',\phi} = \sum_{\theta,\theta',\phi} k (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \cos \phi$$

$$E_q = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_{ij}}$$

$$E_{\text{vdw}} = \sum_{ij} \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

с использованием комбинационного правила Валдмана–Хаглера [38]:

$$r_{ij}^0 = \left(\frac{(r_i^0)^6 + (r_j^0)^6}{2} \right)^{1/6}$$

и

$$\epsilon_{ij} = 2\sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j} \left(\frac{(r_i^0)^3 \cdot (r_j^0)^3}{(r_i^0)^6 + (r_j^0)^6} \right).$$

При моделировании в потенциале CHARMM для воды использовалась CHARMM-modified TIP3P модель [39]. Эта модель получена из стандартной TIP3P до-

бавлением взаимодействия Леннарда–Джонса с атомами водорода [40]. Это сделано с целью предотвращать случаи, когда атомы водорода сближаются слишком близко с другими атомами и создают сингулярности при расчете кулоновского взаимодействия.

Параметризация потенциала GAFF была сформирована с помощью программы Antechamber [41]. Расчет парциальных зарядов на атомах проводился согласно [42], параметризация взаимодействий — согласно [41]. Параметры для OPLS-AA сгенерированы на сервере LigParGen [43]. Для парциальных зарядов использовалась коррекция 1.14*CM1A [44, 45]. Константы взаимодействий для CHARMM сформированы в CHARMM-GUI [46–48]. Параметризация потенциала COMPASS произведена самостоятельно.

3. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

3.1. Параметры МД

Расчеты с потенциалами GAFF, OPLS-AA, CHARMM проводились в программном пакете GROMACS [49–51], а расчеты с потенциалом COMPASS проводились в программе LAMMPS [52–54].

Во всех расчетах шаг интегрирования был 1 фс. Для избегания краевых эффектов использовались периодические граничные условия. В расчетах производилась обрезка взаимодействия Ван-дер-Ваальса и Кулона, радиус обрезки составлял 1.2 нм. При этом учитывались поправки к энергии и давлению компенсирующие обрезку потенциалов [55].

При использовании программы LAMMPS электростатическая часть взаимодействия рассчитывалась с помощью particle–particle particle–mesh метода [56, 57] с заданным параметром точности 10^{-4} кДж/моль. При использовании программы GROMACS электростатическая часть взаимодействия рассчитывалась методом PME [58].

При расчете в LAMMPS для поддержания NVT-и NPT-ансамбля использовались термостат и баростат Носе–Гувера [59–61]. При использовании GROMACS для поддержания NPT-ансамбля во время релаксации использовался баростат C-rescale [62] и термостат V-rescale [63], а для поддержания NVT-ансамбля использовался термостат Носе–Гувера.

Для достижения высокой вычислительной производительности проводилась оптимизация для гибридных архитектур [64, 65].

3.2. Метод расчета плотности

Для расчета плотности использовалась кубическая ячейка, содержащая 3375 молекул диизопропила. Начальная конфигурация задавалась в виде кубической решетки размером $15 \times 15 \times 15$ молекул. Процесс релаксации системы состоял из 3-х этапов: сжатия ячейки до экспериментальной плотности, затем моделирование в NVT-ансамбле в течение 0.1 нс и моделирование в NPT-ансамбле в течение 0.1 нс. Расчет плотности проводился в NPT-ансамбле в течение 0.5 нс. Значения вязкости записывались каждые 0.100 пс. Равновесная плотность определялась как среднее по 5000 значениям. Погрешность определялась как погрешность среднего.

3.3. Метод расчета вязкости

Основным методом расчета вязкости является метод Грина–Кубо [66, 67]. Значение коэффициента вязкости определяется по формуле

$$\eta = \frac{V}{kT} \int_0^\infty C_\sigma dt, \quad (5)$$

где V — объем расчетной ячейки, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура системы, а C_σ — автокорреляционная функция недиагональных элементов тензора напряжений:

$$C_\sigma = \langle \sigma_{\alpha\beta}(0)\sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle. \quad (6)$$

Угловые скобки означают усреднение по ансамблю и трем взаимно-перпендикулярным плоскостям xy , xz , yz . Тензор напряжений $\sigma_{\alpha\beta}$ рассчитывается по следующей формуле

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N m_i v_{i,\alpha} v_{i,\beta} + \sum_{i=1}^{N'} r_{i,\alpha} f_{i,\beta} \right), \quad (7)$$

где $f_{i,\beta}$ — β -компонента силы, действующей на i -ю частицу, N — количество атомов системы, N' — количество атомов системы и ближайшего образа в случае периодических граничных условий.

Для расчета коэффициентов вязкости использовалась та же кубическая ячейка, что и для плотности. Ячейки другого размера не использовались, т.к. для системы, содержащей порядка 3000 молекул, значение коэффициента вязкости не подвержено влиянию размерных эффектов [68, 69].

Расчет тензора напряжений проводился в NVT-ансамбле. Для получения интеграла (5) усреднялось 64 автокорреляционных функций (6) длиной 100 пс, рассчитанных из 500 пс статистически независимых траекторий. На рисунке 1 представлен пример полученного в работе интеграла вязкости (5) в зависимости от времени для температуры 303.15 К.

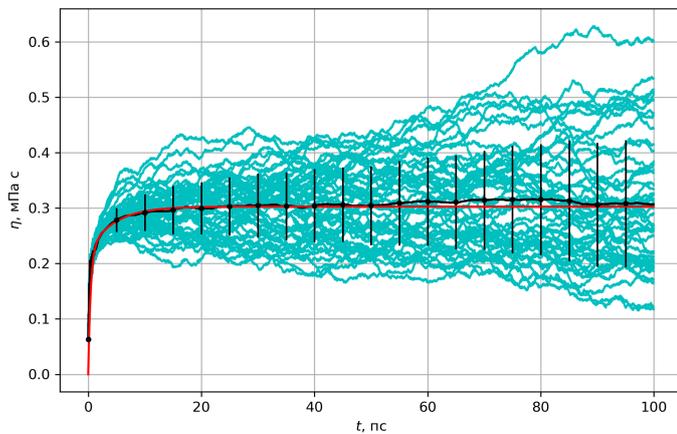


Рисунок 1. Зависимость интеграла вязкости от времени для температуры 303.15 К. Черная кривая — усредненный по траекториям интеграл вязкости. Красная кривая — аппроксимация усредненного интеграла уравнением (8). Синие кривые — интегралы вязкости для отдельных траекторий.

Численная процедура расчета вязкости проводилась согласно [70]. Рассчитанный интеграл вязкости аппроксимировался функцией вида

$$\eta(t) = A\alpha\tau_1 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right) + A(1-\alpha)\tau_2 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right), \quad (8)$$

где A , α , τ_1 , τ_2 — параметры фиттирования. В таком случае значения коэффициента вязкости определяются выражением

$$\eta(t) = A(\alpha\tau_1 + (1-\alpha)\tau_2). \quad (9)$$

Погрешность коэффициента вязкости σ_η рассчитывалась из формулы

$$\sigma_\eta^2 = ((\alpha\tau_1 + (1-\alpha)\tau_2)\sigma_A)^2 + (A(\tau_1 - \tau_2)\sigma_\alpha)^2 + (A\alpha\sigma_{\tau_1})^2 + (A(1-\alpha)\sigma_{\tau_2})^2, \quad (10)$$

где σ_A , σ_α , σ_{τ_1} , σ_{τ_2} — погрешности соответствующих коэффициентов.

3.4. Метод оценки растворимости

Для оценки растворимости использовался авторский метод. Он основывается на получении в ячейке четко разделимого слоя водной фазы и органической фазы (в которой преобладает диизопропил), расположенных перпендикулярно оси Oz . Такая ячейка моделируется в течение определенного времени в NVT-ансамбле с целью набрать достаточно статистики для расчета установившегося профиля плотности вдоль оси Oz .

При достаточно долгом времени расчета зависимость плотности воды и диизопропила от координаты z будет иметь характерные горизонтальные участки в областях, соответствующих установившимся слоям фаз. Отношение молярной плотности одной из компонент фазы к сумме плотностей всех компонент фазы дает молярную долю рассматриваемой компоненты в фазе. В случае двойной системы вода–диизопропил это позволяет определить растворимость диизопропила в воде и воды в диизопропиле.

Стоит отметить, что данный метод не позволяет получать точных значений растворимости, но подходит для оценки по порядку величины. Как мы увидим дальше, такой точности будет достаточно для сравнения получаемых значений.

Для моделирования системы вода–диизопропиловый эфир в потенциале COMPASS создавалась ячейка, содержащая 68600 молекул воды и 6300 молекул диизопропила. Для генерации координат молекул использовалась программа Moltemplate [71]. Начальные координаты молекул задавались на решетке. Слой молекул диизопропила располагался между двумя слоями молекул воды. Слои располагались вдоль оси Oz .

Релаксация ячейки проводилась в NPT-ансамбле в течение 2 нс. Затем в течение 2 нс в NVT-ансамбле собиралась статистика по распределению плотности в ячейке вдоль оси Oz . На рисунке 2 представлен пример отрезка

лакированной ячейки с молекулами воды и диизопропила для расчета растворимости.

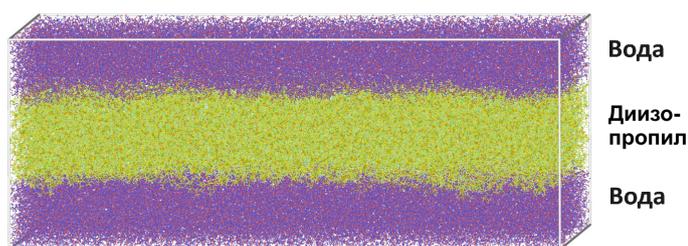


Рисунок 2. Пример расчетной ячейки для оценки растворимости, содержащей 6300 молекул диизопропила и 68600 молекул воды. Визуализация выполнена в программе OVITO [72].

Для моделирования системы вода–диизопропиловый эфир в потенциале CHARMM создавалась ячейка, содержащая 48708 молекул воды и 4350 молекул диизопропила. Ячейка создавалась с помощью программы GROMACS. Структура ячейки была такой же, как и в случае потенциала COMPASS. Релаксация проводилась сначала в NPT-ансамбле в течение 1 нс, а затем в NVT-ансамбле в течение 0.5 нс. После этого производился 5 нс NVT-расчет, по результатам которого для всех трех веществ рассчитывались установившиеся распределения плотности вдоль оси Oz .

3.5. Метод оценки коэффициентов распределения

Для оценки коэффициента распределения использовался метод, схожий с использовавшимся методом оценки растворимости, когда в ячейке создаются слои воды и диизопропила, ориентированные перпендикулярно оси Oz . Только теперь в систему добавляется третье вещество — этанол. По зависимостям плотности воды, диизопропила и этанола от координаты z , как и в случае двойной системы, можно определить состав обеих фаз. Используя доли этанола в диизопропиле n_1 и в воде n_2 , коэффициент распределения k определяется по формуле

$$k = \frac{n_1}{n_2}. \quad (11)$$

Для моделирования системы вода–диизопропиловый эфир–этанол в потенциале COMPASS использовалось несколько ячеек, которые отличались соотношением количества молекул различных веществ. Несколько различных ячеек нужно, чтобы получить системы с различным распределением этанола по фазам.

Для создания начальной конфигурации молекул использовалась программа Moltemplate. Размер ячеек различался и составлял 6–9 нм по осям Ox и Oy , и 12–20 нм по оси Oz . Начальные координаты молекул задавались на решетке. Как и в случае системы вода–диизопропил слой молекул диизопропила располагался между двумя слоями воды, а молекулы этанола распределялись равномерно по ячейке. Релаксация ячейки проводилась в NPT-ансамбле в течение 2 нс. Затем в течение 4 нс в NVT-ансамбле собиралась статистика по распределению плотности в ячейке вдоль оси Oz .

Для моделирования системы вода–диизопропиловый эфир–этанол в потенциале CHARMM, как и в аналогичном случае с потенциалом COMPASS, использовалось несколько ячеек. Размер ячеек различался и составлял 6–9 нм по осям Ox и Oy , и 11–17 нм по оси Oz . Ячейки создавались с помощью программы GROMACS. Сначала создавалась ячейка только с диизопропилем, затем она последовательно 3 раза симметрично расширялась в обе стороны по оси Oz , и в свободное пространство после каждого расширения добавлялась вода, этанол и снова вода. После очередного расширения и добавления молекул, проводилась 0.2 нс релаксация ячейки в NPT-ансамбле, чтобы добавленные слои немного уплотнились.

После завершения указанных процедур в ячейке образовывалась слоистая структура: в центре слой с преобладанием молекул диизопропила (органическая фаза), а по краям слои с преобладанием молекул воды (водная фаза), а молекулы этанола распределялись по этим двум фазам. Релаксация проводилась сначала в NPT-ансамбле в течение 1 нс, а затем в NVT-ансамбле в течение 0.5 нс. После этого производился 30–50 нс NVT-расчет, по результатам которого для всех трех веществ рассчитывались установившиеся распределения плотности вдоль оси Oz .

4. ПЛОТНОСТЬ

Плотность диизопропила с использованием всех четырех потенциалов была рассчитана при давлении 0.1 МПа для температур в диапазоне от 243.15 до 333.15 К. На рисунке 3 представлены полученные значения вместе с экспериментальными данными.

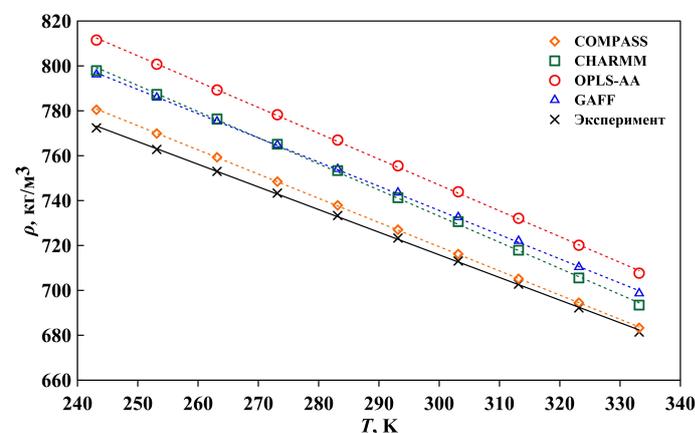


Рисунок 3. Зависимость плотности диизопропилового эфира от температуры при использовании различных потенциалов. Крестики построены по экспериментальным данным из работы [13]. Прямыми линиями показаны аппроксимации зависимостей по методу наименьших квадратов. Погрешности меньше, чем размер маркеров.

Из рисунка 3 видно, что все потенциалы завышают значения плотности. При этом разница между рассчитанными значениями и экспериментальными данными линейно уменьшается при увеличении температуры.

Потенциал OPLS-AA обеспечивает наихудшее согласие полученных значений с экспериментом [13] среди рассмотренных потенциалов. Отклонение достигает 5% при 243.15 К и 3.8% при 333.15 К.

Значения вязкости, рассчитанные с использованием потенциала GAFF, завышены на 3–2.5% на всем диапазоне температур.

Потенциал CHARMM немного проигрывает в точности потенциалу GAFF в области 243–273 К, но дает лучшую сходимость при более высоких температурах. Так, для него отклонение значений плотности от эксперимента изменяется от 3.3% при 243.15 К до 1.8% при 333.15 К.

Из полученных результатов следует, что COMPASS обеспечивает наиболее точное согласие между МД и экспериментом. Для него максимальное отклонение достигается при 243.15 К и составляет не более 1.0%, а минимальное отклонение наблюдается при 333.15 К и составляет 0.3%.

В целом, можно сказать, что потенциалы CHARMM и COMPASS хорошо воспроизводят плотность диизопропилового эфира. При этом COMPASS обеспечивает лучшую сходимость с экспериментом.

5. КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЯЗКОСТИ

Для давления 0.1 МПа и температур в диапазоне от 243.15 до 333.15 К были рассчитаны значения коэффициентов вязкости с использованием потенциала COMPASS. На рисунке 4 представлен график зависимости полученных коэффициентов вязкости от обратной температуры, в логарифмическом масштабе.

Зависимость коэффициента вязкости η от температуры хорошо описывается уравнением Гузмана–Андрате [73]:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (12)$$

где E_a — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура системы, η_0 — предэкспоненциальный множитель. Соответственно логарифмическая зависимость вязкости от обратной температуры представляет собой линейную функцию.

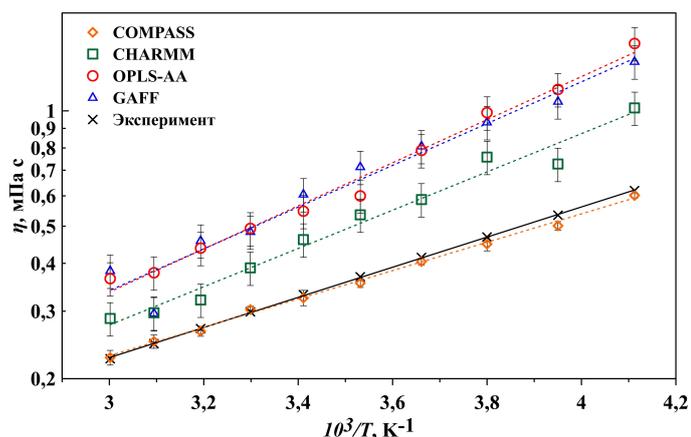


Рисунок 4. Зависимость коэффициента вязкости от обратной температуры при использовании различных потенциалов. Крестики построены по экспериментальным данным из работы [13]. Прямыми линиями показаны аппроксимации зависимости уравнением Гузмана–Андрате (уравнение (12)).

Из полученных результатов можно видеть, что потенциалы GAFF, OPLS-AA и CHARMM завышают зна-

чения коэффициентов вязкости. При этом, как и с плотностью, для всех четырех потенциалов с увеличением температуры сходимость с экспериментом улучшается.

Потенциалы GAFF и OPLS-AA обеспечивают примерно одинаково плохую точность сходимости с экспериментом [13]. Отклонение от эксперимента изменяется от 140% при низких температурах до 60% при высоких.

Потенциал CHARMM на всем диапазоне температур завышает значение вязкости, но обеспечивает удовлетворительную сходимость с экспериментом в области комнатных температур. Отклонение коэффициентов вязкости составляет 40–60% при 243.15–283.15 К и 20–40% при 293.15–333.15 К.

Потенциал COMPASS обеспечивает хорошую сходимость с экспериментом. В области температур 243.15–283.15 К потенциал COMPASS немного занижает значения вязкости: максимальное отклонение от эксперимента — 6%. Наилучшая сходимость с экспериментальными данными достигается в области 293.15–333.15 К: максимальное отклонение не превышает 2%. При этом относительная погрешность значений в этой области составляет 2–4%.

6. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ДИИЗОПРОПИЛА И ВОДЫ

Моделирование проводилось при температуре 298.15 К и давлении 0.1 МПа. Использовались потенциалы CHARMM и COMPASS, показавшие себя при расчете плотности и вязкости как наиболее перспективные.

Из-за малой взаимной растворимости диизопропила и воды, а также особенности использованного метода полученные результаты следует считать оценочными.

В таблице 1 приведены с точностью по порядку величины значения растворимости диизопропила в воде, а в таблице 2 — значения растворимости воды в диизопропиле. Растворимость указана в единицах молярной концентрации.

Таблица 1. Растворимость диизопропила в воде. Экспериментальное значение взято из [18].

COMPASS	CHARMM	Эксп. [18]
10^{-5}	10^{-4}	0.0020

Таблица 2. Растворимость воды в диизопропиле. Экспериментальное значение взято из [18].

COMPASS	CHARMM	Эксп. [18]
10^{-3}	10^{-2}	0.0289

При использовании потенциала COMPASS, растворимость диизопропила в воде занижена на 2 порядка, а растворимость воды в диизопропиле занижена на 1 порядок. При использовании же CHARMM растворимость диизопропила в воде занижена на порядок, а растворимость воды в диизопропиле попадает в порядок с экспериментальным значением.

7. КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭТАНОЛА

Моделирование проводилось для температуры 298.15 К и давления 0.1 МПа. Использовались потенциалы CHARMM и COMPASS.

Для обоих потенциалов коэффициенты распределения были рассчитаны для нескольких ячеек с различным содержанием этанола: для COMPASS содержание этанола в органической фазе изменялось от 0.2 до 0.4, для CHARMM — от 0.05 до 0.2. Тем не менее и для COMPASS, и для CHARMM полученные коэффициенты распределения отличались не более чем на 10% друг от друга, поэтому с учетом оценочной точности метода в таблице приведено только одно значение для каждого потенциала.

Результаты моделирования приведены в таблице 3. Как видно, при использовании потенциала COMPASS коэффициенты распределения завышены на порядок, а при использовании CHARMM они имеют тот же порядок, что и экспериментальные коэффициенты распределения.

Таблица 3. Коэффициент распределения этанола. Экспериментальное значение взято из [18].

COMPASS	CHARMM	Эксп. [18]
10	1	0.75 – 2.12

8. ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе, используя диизопропиловый эфир как удобный образец, мы оцениваем возможность моделировать жидкие мембраны на основе простых эфиров. В рамках этой задачи рассматриваются потенциалы GAFF, OPLS-AA, CHARMM и COMPASS.

Потенциалы GAFF и OPLS-AA обеспечивают хорошую сходимость с экспериментом зависимости плотности диизопропилового эфира от температуры. Однако они плохо воспроизводят температурную зависимость коэффициентов вязкости. Полученные с помощью них значения завышены в 1.5–2 раза. Такое плохое описание транспортных свойств диизопропилового эфира позволяет заключить, что GAFF и OPLS-AA плохо подходят для качественного описания процессов переноса в простых эфирах и их растворах с водой.

Потенциал CHARMM показал хорошее воспроизведение плотности диизопропилового эфира и удовлетворительное описание коэффициентов вязкости при комнатных температурах. Кроме того, он обеспечивает удовлетворительное воспроизведение термодинамических свойств диизопропила и его раствора в воде. Это позволяет полагать, что CHARMM может быть использован для качественного предсказания свойств жидких мембран на основе простых эфиров.

COMPASS обеспечивает отличную сходимость с экспериментом температурных зависимостей плотности и коэффициентов вязкости диизопропилового эфира. Однако он показал удовлетворительное воспроизведение термодинамических свойств диизопропила и воды. При этом по этому показателю он уступает потенциалу CHARMM. Из-за этого при качественном моделировании селективных барьеров на основе простых эфиров

COMPASS, вероятно, будет уступать в точности моделирования потенциалу CHARMM.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе в диапазоне температур 243–333 К были рассчитаны значения плотности и коэффициентов вязкости для диизопропилового эфира с использованием потенциалов GAFF, OPLS-AA, CHARMM и COMPASS. Для последних двух потенциалов была также проведена оценка взаимной растворимости диизопропила и воды и коэффициентов распределения этанола в системе вода–диизопропил. Полученные результаты используются для оценки применимости каждого потенциала для качественного моделирования жидких мембран на основе простых эфиров.

1. Потенциалы GAFF и OPLS-AA обеспечивают хорошую сходимость с экспериментом значений плотности, но плохо воспроизводят коэффициенты вязкости диизопропилового эфира. Из-за этого данные потенциалы плохо подходят для моделирования селективных барьеров на основе простых эфиров.
2. Потенциал COMPASS отлично воспроизводит и плотность, и вязкость диизопропилового эфира. Но при этом он обеспечивает достаточно плохое описание взаимной растворимости диизопропила и воды, а также коэффициентов распределения этанола в растворе воды и диизопропила. В связи с этим можно ожидать, что данный потенциал будет хорошо воспроизводить транспортные свойства простых эфиров, но при этом плохо себя показывать при моделировании раствора простых эфиров с водой.
3. Потенциал CHARMM хорошо воспроизводит плотность диизопропилового эфира. Он также на качественном уровне описывает коэффициенты вязкости и термодинамические свойства раствора диизопропила и воды. Отсюда можно заключить, что CHARMM подходит для качественного моделирования жидких мембран на основе простых эфиров.

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства “Приоритет–2030” (соглашение 075–02-2021–1316 от 30.09.2021): О.В. Кашурин (расчеты, анализ, написание текста статьи), Н.Д. Кондратюк (расчетные методы, анализ результатов) и А.В. Ланкин (постановка задачи, анализ результатов, обзор литературы), и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 075-01129-23-00): Г.Э. Норман (анализ результатов и структура статьи). Авторские расчеты в работе выполнены на кластере Лаборатории многомасштабного моделирования в физике мягкой материи МФТИ Soft cluster и кластере МФТИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Assuncao M, Cote G, Andre M, Halleux H and Chagnes A 2017 *RSC Adv.* **7** 6922–6930
2. Milošević M, Schuur B and Haan A 2011 *Chem. Eng. Trans.* **24** 733–738
3. Pedersen K, Nielsen K, Fonslet J, Jensen M and Zhuravlev F 2019 *Solvent Extr. Ion Exch.* **37** 376–391
4. Pineiro A 2004 *Fluid Phase Equilib.* **216** 245–256
5. Kammerer K and Lichtenthaler R 1998 *Thermochim. Acta* **310** 61–67

6. Ali M and Samad N 2021 *Phys. Chem. Liq.* **59** 537–548
7. Liu G, Zhao Z and Ghahreman A 2019 *Hydrometallurgy* **187** 81–100
8. Xiao J, Jia Y, Shi C, Wang X, Wang S, Yao Y and Jing Y 2017 *J. Mol. Liq.* **241**
9. Chen W, Zhao C, Li B, Jin Q, Zhang X, Yuan T, Zhang X, Jin Z, Kaskel S and Zhang Q 2020 *Energy Environ. Mater.* **3** 160–165
10. Zhang X, Jin Q, Nan Y, Hou L, Li B, Chen X, Jin Z, Zhang X, Huang J and Zhang Q 2021 *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **60** 15503–15509
11. Sun Y, Wang Q, Wang Y, Yun R and Xiang X 2021 *Sep. Purif. Technol.* **256** 117807
12. Zhang C, Zhang L, Ding Y, Peng S, Guo X, Zhao Y, He G and Yu G 2018 *Energy Stor. Mater.* **15** 324–350
13. Meng X, Wu J and Liu Z 2009 *J. Chem. Eng. Data* **54** 2353–2358
14. Montaña D, Guerrero H, Bandrés I, López M and Lafuente C 2010 *Int. J. Thermophys.* **31** 488–501
15. Ahmadi S and Almasi M 2020 *J. Chem. Thermodyn.* **142** 106025
16. Frere F 1949 *Ind. Eng. Chem.* **41** 2365–2367
17. Ye K, Wu J and Deng G 2007 *Fluid Phase Equilib.* **260** 262–265
18. Arce A, Marchiaro A, Rodríguez O and Soto A 2002 *J. Chem. Eng. Data* **47** 529–532
19. Hwang I, Park S and Choi J 2008 *Fluid Phase Equilib.* **269** 1–5
20. Rani M, Maken S and Park S 2019 *Korean J. Chem. Eng.* **36** 1401–1409
21. Orekhov N, Kondratyuk N, Logunov M, Timralieva A, Shilovskikh V and Skorb E 2021 *Cryst. Growth Des.* **21** 1984–1992
22. Zêzere B, Portugal I, Silva C and Gomes J 2023 *J. Mol. Liq.* **371** 121068
23. Dingcheng X, Yipan D, Zhenyao W, Tianhao L and Yinshui L 2023 *J. Mol. Liq.* **387** 122387
24. Gupta A and Gohil S 2022 *J. Mater. Sci.* **57** 10569–10584
25. Zhou M, Cheng K and Jia G 2017 *J. Mol. Liq.* **230** 137–142
26. Ewen J, Gattinoni C, Thakkar F, Morgan N, Spikes H and Dini D 2016 *Materials* **9** 651
27. Glova A, Volgin I, Nazarychev V, Larin S, Lyulin S and Gurtovenko A 2019 *RSC Adv.* **9** 38834–38847
28. Orekhov N, Ostroumova G and Stegailov V 2020 *Carbon* **170** 606–620
29. Nazarychev V, Glova A, Volgin I, Larin S, Lyulin A, Lyulin S and Gurtovenko A 2021 *Int. J. Heat Mass Transfer* **165**
30. Deshchenya V, Kondratyuk N, Lankin A and Norman G 2022 *J. Mol. Liq.* **367** 120456
31. Sun R, Qi H, Liu P and Lv F 2020 *J. Mol. Eng. Mater.* **08** 2050001
32. Dai Y, Chen Z, Liu X, Xing J, Jiao Y, Fan D, Zhu Z, Cui P, Lu Y and Wang Y 2021 *Sep. Purif. Technol.* **279** 119717
33. Kashurin O, Kondratyuk N, Lankin A and Norman G 2023 *Russ. J. Phys. Chem.* **97** 1183–1189
34. Wang J, Wolf R, Caldwell J, Kollman P and Case D 2004 *J. Comput. Chem.* **25** 1157–1174
35. Jorgensen W, Maxwell D and Tirado-Rives J 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 11225–11236
36. Vanommeslaeghe K *et al* 2010 *J. Comput. Chem.* **31** 671–690
37. Sun H 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 7338–7364
38. Waldman M and Hagler A 1993 *J. Comput. Chem.* **14** 1077–1084
39. Boonstra S, Onck P and van der Giessen E 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 3692–3698
40. Ong E and Liow J 2019 *Fluid Phase Equilib.* **481** 55–65
41. Wang J, Wang W, Kollman P and Case D 2006 *J. Mol. Graphics Modell.* **25** 247–260
42. Walker R, Crowley M and Case D 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 1019–1031
43. Dodda L, Cabeza de Vaca I, Tirado-Rives J and Jorgensen W 2017 *Nucleic Acids Res.* **45** W331–W336
44. Dodda L, Vilseck J, Tirado-Rives J and Jorgensen W 2017 *J. Phys. Chem. B* **121** 3864–3870
45. Jorgensen W and Tirado-Rives J 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102** 6665–6670
46. Jo S, Kim T, Iyer V and Im W 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 1859–1865
47. Brooks B *et al* 2009 *J. Comput. Chem.* **30** 1545–1614
48. Lee J *et al* 2016 *J. Chem. Theory Comput.* **12** 405–413
49. Abraham M, Murtola T, Schulz R, Páll S, Smith J, Hess B and Lindahl E 2015 *SoftwareX* **1-2** 19–25
50. Páll S, Abraham M J, Kutzner C, Hess B and Lindahl E 2015 Tackling Exascale Software Challenges in Molecular Dynamics Simulations with GROMACS *Solving Software Challenges for Exascale* ed Markidis S and Laure E (Cham: Springer International Publishing) pp 3–27 ISBN 978-3-319-15976-8
51. Pronk S *et al* 2013 *Bioinformatics* **29**
52. Thompson A *et al* 2022 *Comput. Phys. Commun.* **271** 108171
53. Brown W, Wang P, Plimpton S and Tharrington A 2011 *Comput. Phys. Commun.* **182** 898–911
54. Brown W, Kohlmeyer A, Plimpton S and Tharrington A 2012 *Comput. Phys. Commun.* **183** 449–459
55. Frenkel D and Smit B 2001 *Understanding Molecular Simulations* 2nd ed (San Diego: Academic Press)
56. Hockney R W and Eastwood J W 1988 *Computer simulation using particles* (Bristol [England]; Philadelphia: A. Hilger)
57. Pollock E and Glosli J 1996 *Comput. Phys. Commun.* **95** 93–110
58. Essmann U, Perera L, Berkowitz M, Darden T, Lee H and Pedersen L 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 8577–8593
59. Nosé S 1984 *Mol. Phys.* **52** 255–268
60. Hoover W 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695–1697
61. Shinoda W, Shiga M and Mikami M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 134103
62. Bernetti M and Bussi G 2020 *J. Chem. Phys.* **153** 114107
63. Bussi G, Donadio D and Parrinello M 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 014101
64. Kondratyuk N, Nikolskiy V, Pavlov D and Stegailov V 2021 *Int. J. High Perform. Comput. Appl.* **35** 312–324
65. Stegailov V *et al* 2019 *Int. J. High Perform. Comput. Appl.* **33** 507–521
66. Green M 2004 *J. Chem. Phys.* **22** 398–413
67. Kubo R 1957 *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** 570–586
68. Yeh I C and Hummer G 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 15873–15879
69. Kim K S, Han M, Kim C, Li Z, Karniadakis G and Lee E 2018 *J. Chem. Phys.* **149** 044510
70. Zhang Y, Otani A and Maginn E 2015 *J. Chem. Theory Comput.* **11** 3537–3546
71. Jewett A *et al* 2021 *J. Mol. Biol.* **433** 166841
72. Stukowski A 2009 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **18** 015012
73. De Guzman J 1913 *Anales Soc. Espan. Fis. Y. Quim* **11** 353–362

О нейтральной устойчивости ударных волн в двухфазной системе жидкость–пар

А. В. Конюхов, П. Р. Левашов и А. П. Лихачев

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

E-mail: konyukhov_av@mail.ru

Статья поступила в редакцию 30 декабря 2022 г.

Аннотация. Показана связь критерия нейтральной устойчивости ударных волн в двухфазной системе жидкость–пар в условиях фазового равновесия с зависимостью давления насыщенного пара от температуры и с теплоемкостью при постоянном объеме. Типичные зависимости на основе метода соответственных состояний предсказывают выполнение критерия нейтральной устойчивости в двухфазной области для различных веществ. Эти условия реализуемы на участках специфичных для двухфазной области жидкость–пар ударных адиабат, имеющих участки с положительным наклоном в плоскости переменных. На примере широкодиапазонного уравнения состояния магния показано выполнение этого критерия на ударных адиабатах с начальным состоянием в двухфазной области жидкость–пар и проведен расчет эволюции плоского двумерного периодического возмущения ударной волны, показывающий ее устойчивость и слабое затухание вторичных волн. <https://doi.org/10.33849/2023103>

1. ВВЕДЕНИЕ

Условие нейтральной устойчивости ударной волны (УВ) в среде с произвольными термодинамическими свойствами было впервые получено в рамках линейного анализа устойчивости плоской ударной волны относительно двумерных возмущений методом нормальных мод (см. [1]):

$$\frac{1 - M^2(1 + \theta)}{1 - M^2(1 - \theta)} < L \frac{def}{v_0 - v_1} \frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1} \left(\frac{dv}{dp} \right)_H < 1 + 2M. \quad (1)$$

Индексы 0 и 1 соответствуют начальному и конечному состоянию, p — давление, v — удельный объем, M — число Маха течения за фронтом ударной волны в системе отсчета, в которой ударная волна неподвижна, θ — степень сжатия в ударной волне, производная берется вдоль ударной адиабаты, L — параметр Дьякова. Исследования показали выделенность диапазона (1) при анализе трехволновых конфигураций [2, 3] и при анализе устойчивости ударной волны с использованием других математических методов [4, 5]. Результаты исследования устойчивости с учетом релаксационной структуры ударной волны [6] согласуются с классическим результатом (1). Значительная часть публикаций на тему нейтральной устойчивости ударных волн посвящена вопросу ее реализуемости в реальных средах. Сообщалось о выполнении этого условия в горячей плазме [7], в плазме и двухфазной области фазовой диаграммы металлов [8–10] в реальных газах [11, 12], в двухатомном газе в условиях неравновесной ионизации [13], в не адиабатических условиях при протекании экзотермических реакций [14, 15]. Выполнение условия нейтральной устойчивости в рамках линейного анализа оставляет вопрос о затухании возмущений открытым. Для решения проблемы устойчивости в этом случае требуется нелинейный анализ.

Целью настоящей работы является исследование реализуемости и свойств нейтрально-устойчивых ударных волн в двухфазной системе жидкость–пар в приближении локального термодинамического равновесия. Метод исследования использует подобие термодинами-

ческих свойств различных веществ в области фазового перехода жидкость–газ, которое выражается законом соответственных состояний.

2. НЕЙТРАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ УДАРНЫХ ВОЛН С КОНЕЧНЫМ СОСТОЯНИЕМ В ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ

Левая часть (1) может быть записана в виде, непосредственно связывающем условие нейтральной устойчивости с производной внутренней энергии по удельному объему при постоянной энтальпии для ударно-сжатого состояния:

$$-\left. \frac{\partial e}{\partial v} \right|_h > p_0. \quad (2)$$

Производная $e_v|_h$ имеет разрыв на границе двухфазной области. Покажем, что она может принимать в этой области отрицательные значения. Неравенство $e_v|_h < 0$ приводится к виду

$$p - p_0 > \frac{c^2/v}{1 + \left(\frac{c^2 - c_t^2}{T e_T|_v} \right)^{1/2}}, \quad (3)$$

где $e_T|_v$ — теплоемкость при постоянном объеме, c и c_t — адиабатическая и изотермическая скорости звука. В двухфазной области $p = p^s(T)$, где p^s — давление насыщенного пара, $c_t = 0$, $c^2 = v^2 T (p_T^s)^2 / e_T|_v$. С учетом этого (3) записывается в виде:

$$p^s - p_0 > \frac{T p_T^s}{1 + \frac{c_v}{v p_T^s}}, \quad c_v = e_T|_v. \quad (4)$$

Следовательно, в пределе высокой теплоемкости $c_v \gg v p_T^s$ область нейтральной устойчивости ударной волны с начальным давлением p_0 — вся двухфазная область (граница области нейтральной устойчивости внутри двухфазной области в плоскости переменных $p - v$ стремится занять положение прямой $p = p_0$, оставшаяся часть границы совпадает с границей двух-

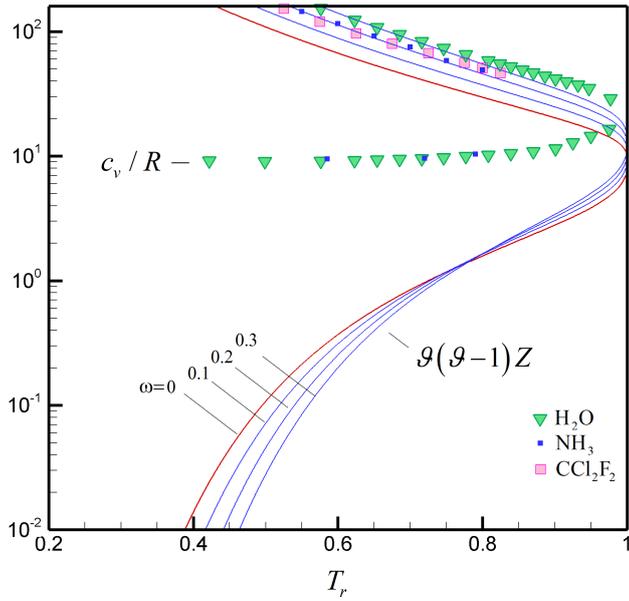


Рисунок 1. Правая часть неравенства (5) на границе двухфазной области, как функция приведенной температуры и коэффициента ацентричности. Показаны значения изохорной теплоемкости воды, аммиака и дихлордифторметана на границе двухфазной области со стороны двухфазных состояний.

фазной области). Необходимое для реализуемости нейтрально-устойчивых ударных волн условие получим, рассматривая предел ударных волн большой интенсивности ($p_0 \rightarrow 0$):

$$\frac{c_v}{R} > \vartheta(\vartheta - 1)Z \quad (5)$$

где $Z = pv/RT$ — коэффициент сжимаемости, $\vartheta = T(\ln p^s)_T$. Величина Z в двухфазной области для фазовых превращений жидкость–пар в критической точке заключена в диапазоне $Z_c \sim 0.2 - 0.3$ и быстро убывает вдоль границы сосуществования фаз со стороны жидкости. Чтобы показать выполнение условия (5) в части двухфазной области жидкость–пар, воспользуемся методом соответственных состояний. Условие (5) можно записать в виде

$$\frac{c_v}{R} > \vartheta(\vartheta - 1) \frac{p_r^s V_r}{T_r} Z_c. \quad (6)$$

На границе двухфазной области все величины, входящие в правую часть неравенства (6) — функции приведенной температуры (T_r) и коэффициента ацентричности (ω). Приведенное давление насыщенного пара и значение параметра ϑ определим, используя метод соответственных состояний Амброуза–Уолтона [16]. Приведенный удельный объем жидкой фазы $V_r(T_r, \omega)$ аппроксимируем, используя корреляцию Ганна и Ямады [17]. Удельный объем насыщенного пара определим из уравнения Клапейрона–Клаузиуса, используя корреляцию для безразмерной теплоты фазового перехода $\delta H/(RT_c) = f(T_r, \omega)$ [16].

В результате, для жидкой фазы на линии насыщения имеем:

$$\vartheta(\vartheta - 1)Z^{(l)} = \vartheta(\vartheta - 1)(0.2920 - 0.0967\omega)(1 - \omega\Gamma) \frac{p_r v_r^0}{T_r},$$

для насыщенного пара

$$\vartheta(\vartheta - 1)Z^{(g)} = (\vartheta - 1)\vartheta(Z^{(l)} + (7.08\tau^{0.354} + 10.95\omega\tau^{0.456})/T_r),$$

где $\tau = 1 - T_r$, $\Gamma = 0.29607 - 0.09045T_r - 0.04842T_r^2$,

$$v_r^0 = 0.33593 - 0.33953T_r + 1.51941T_r^2 - 2.02512T_r^3 + 1.11422T_r^4$$

в диапазоне $0.2 < T_r < 0.8$, и

$$v_r^0 = 1.0 + 1.3\tau^{0.5} \log_{10}(\tau) - 0.50879\tau - 0.91534\tau^2$$

при $0.8 < T_r < 1$. Подстановка p_r и ϑ , рассчитанных на основе метода соответственных состояний Амброуза–Уолтона в полученные выражения для $\vartheta(\vartheta - 1)Z$, приводит к зависимостям, показанным на рисунке 1. Теплоемкость вещества не подчиняется двухпараметрическому закону соответственных состояний, т.к. фазовое превращение не является единственным определяющим фактором, тем не менее, в околоскритической области и со стороны газовой фазы влияние фазового превращения на теплоемкость является доминирующим, о чем говорит подобие кривых распределения теплоемкости со стороны двухфазных состояний на границе двухфазной области.

На рисунке 1 показаны данные для веществ с сильно отличающимися критическими параметрами. Теплоемкость водяного пара ($\omega = 0.34$) хорошо изучена экспериментально, данные для аммиака ($\omega = 0.24$) и дихлордифторметана ($\omega = 0.17$) взяты из работы [18]. Условие нейтральной устойчивости ударной волны (6) выполняется на границе двухфазной области со стороны жидкости и в околоскритической области, как со стороны жидкости, так и со стороны газа. Вместе с тем, если приведенное условие выполнено для насыщенной жидкости и насыщенного пара при некотором значении T , то оно выполнено и для всех двухфазных состояний при этой температуре. Это следует из линейной зависимости как $\vartheta(\vartheta - 1)Z$, так и изохорной теплоемкости,

$$c_v = c_v^{(l)} + (v - v^{(l)})T \frac{d^2 p}{dT^2},$$

от удельного объема парожидкостной смеси. Здесь индекс (l) относится к значениям удельного объема и изохорной теплоемкости жидкости, находящейся в равновесии с паром при температуре T . На выполнение условия нейтральной устойчивости ударной волны в области двухфазных состояний металлов указывалось в [8, 9]. На рисунке 2 показаны линии уровня функции состояния $-e_v|_h$ в плоскости переменных p и v для магния. Там же приведены примеры ударных адиабат (1,2,3), имеющих участки нейтральной устойчивости на пересечении соответствующих областей нейтральной устойчивости с границами (1',2',3'). Таким образом, условие нейтральной устойчивости ударной волны в двухфазной области жидкость–пар выполняется для широкого круга веществ, металлов и неметаллов, веществ с сильно различающимися критическими параметрами. Это связано с особенностями термодинамики парожидкостных

систем, повышенной теплоемкостью, характером зависимости давления насыщенного пара от температуры.

Для реализации нейтрально-устойчивых ударных волн с конечным состоянием в точке фазовой диаграммы, где выполнено (6), необходимо, чтобы это состояние было достижимо ударным сжатием из состояний с малым p_0 , т.к. $|e_v|_h$ — верхняя граница начальных давлений, соответствующих нейтрально устойчивым ударным волнам. Причиной, почему данное условие может не выполняться в двухфазной области, является неустойчивость ударных волн относительно распада при выполнении на ударной адиабате условия $L < -1$, где L — параметр Дьякова. Это имеет место на начальном участке ударных адиабат с исходным состоянием в части двухфазной области жидкость–пар и обусловлено термодинамической аномальностью среды. Результаты прямого анализа выполнения условий $L < -1$ и (1) на ударных адиабатах для Mg, по данным работы [9], показывают, что ограничение на реализуемость ударных волн в виде условия $L > -1$ в двухфазной области является существенным. В то же время, в двухфазной системе жидкость–пар присутствует тип ударных адиабат, имеющих участки с положительным наклоном в переменных $p - V$, которые соответствуют устойчивым относительно распада ударным волнам и для которых выполнены условия нейтральной устойчивости (1). Ударными адиабатами данного типа с малыми значениями приведенного давления и преобладающей долей пара в начальном состоянии достигается окрестность критической точки, включая саму критическую точку. Примеры таких ударных адиабат даны на рисунке 2, где показана ударная кривая, пересекающая бинадаль один раз, и ударные адиабаты, пересекающие двухфазную область два раза. Следует отметить, что тип ударных адиабат, имеющих участки с положительным наклоном в переменных $p - V$ и пересекающих двухфазную область со стороны жидкой фазы не являются специфичными именно для металлов, а обусловлены термодинамикой системы жидкость–пар при типичных зависимостях давления насыщенного пара от температуры. Аналогичные свойства ударных адиабат имеют место для широкодиапазонного уравнения состояния, построенного на основе уравнения состояния Ван-дер-Ваальса.

3. ТЕСТ НА ЗАТУХАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО НАЧАЛЬНОГО ВОЗМУЩЕНИЯ ПЛОСКОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

Рассмотрим двумерную задачу для уравнений Эйлера с уравнением состояния магния [9], моделирующую затухание начального периодического по координате, отсчитываемой вдоль фронта, возмущения ударной волны. Течение рассматривается в системе отсчета, в которой невозмущенная ударная волна неподвижна, в декартовой системе координат (x, y) . Начальное возмущение задано искривлением формы ударной волны $x = f(y)$, где $f(y) = \text{sign}(\cos(2\pi y/\Lambda))$ — периодическая ступенчатая функция с периодом Λ , при невозмущенных значениях вектора консервативных переменных по обе стороны от разрыва: $\mathbf{U} = \mathbf{U}_1$ при $x < f(y)$ и $\mathbf{U} = \mathbf{U}_2$ при $x \geq f(y)$. Значения вектора консервативных переменных \mathbf{U}_1 и \mathbf{U}_2 связаны соотношениями на стационарной в рассматриваемой системе координат ударной волне

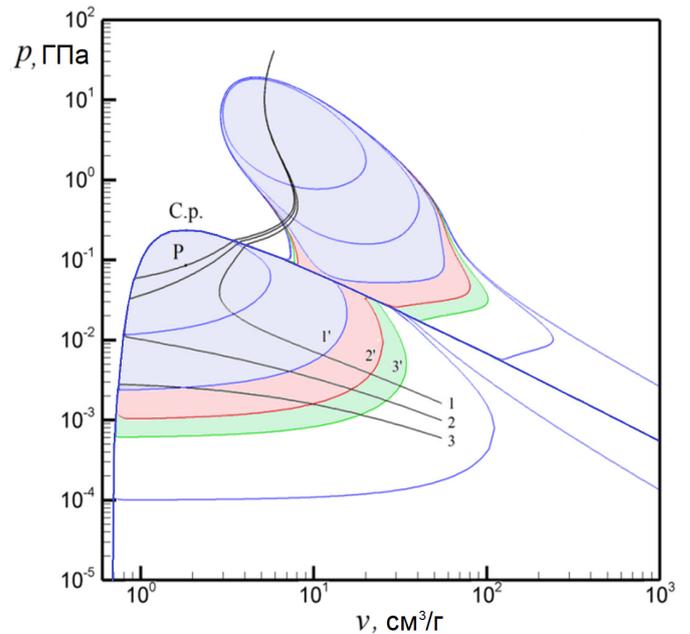


Рисунок 2. Области нейтральной устойчивости на фазовой диаграмме магния, соответствующие различным значениям p_0 и примеры ударных адиабат (1,2,3) имеющих участки нейтральной устойчивости на пересечении соответствующих областей нейтральной устойчивости с границами (1',2',3').

$\mathbf{F}^x(\mathbf{U}_1) = \mathbf{F}^x(\mathbf{U}_2)$, $\mathbf{F}^x = (\rho u, \rho u^2 + p, \rho u v, \rho u H)^T$ — вектор потоков в направлении оси x . Задача ставится в области прямоугольной формы $-l < x < L$, $0 < y < \frac{1}{2}\Lambda$, таким образом, что нижняя ($y = 0$) и верхняя ($y = \frac{1}{2}\Lambda$) границы расчетной области являются осями симметрии. На левой границе $x = -l$ задается начальное значение вектора консервативных переменных \mathbf{U}_1 , на правой границе $x = L$ ставятся неотражающие граничные условия.

Затухание возмущений (однородность параметров) ударной волны определяется по величине пульсаций давления за ее фронтом. Качественная картина течения, в результате распада двумерного разрыва в рамках рассматриваемой постановки задачи, показана на рисунке 3, где представлены распределения давления (верхний ряд) и плотности (нижний ряд) в последовательные моменты времени. Результатом распада разрыва является формирование вторичных волн, распространяющихся вдоль поверхности ударной волны в виде возмущений ее поверхности, согласованных с семействами акустических и энтропийно-вихревых волн в окрестности фронта. В устойчивой ударной волне с течением времени вторичные волны затухают, ее поверхность становится плоской, а течение за фронтом ударной волны в его окрестности однородным.

4. ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД

Для численного расчета используется консервативная конечно-объемная схема, основанная на аппроксимации системы интегральных законов сохранения, которые применительно к ячейкам расчетной сетки полигональной формы при аппроксимации производной по

времени по явной схеме Эйлера записываются в виде

$$\mathbf{U}_{i,j}^{n+1} = \mathbf{U}_{i,j}^n - \frac{\Delta t}{V_{i,j}} \sum_{k=1}^{n_i} \mathbf{F}_{n,k}, \quad (7)$$

где в случае декартовой сетки

$$V_{i,j} = \Delta x \Delta y, \quad \mathbf{n}_{i+1/2,j} = (\Delta y, 0)^T, \quad \mathbf{n}_{i,j+1/2} = (0, \Delta x)^T.$$

$$\Delta x = x_{i+1/2} - x_{i-1/2}, \quad \Delta y = y_{j+1/2} - y_{j-1/2}.$$

Вектор $\mathbf{F}_{n,k}$, представляющий интеграл по времени потоков консервативных переменных через грань k расчетной ячейки, вычисляется на основе приближенного решения задачи о распаде разрыва $\mathbf{F}_{n,k} = \mathbf{F}_{L/R}(\mathbf{U}_L, \mathbf{U}_R, \mathbf{n})$, где $\mathbf{U}_L, \mathbf{U}_R$ — реконструированные значения векторов переменных в точке интегрирования на грани k , \mathbf{n} — вектор нормали данной грани, такой, что $|\mathbf{n}|$ — площадь грани. В настоящей работе применяется вращательный вариант схемы Роу [19] совместно с TVD реконструкцией консервативных переменных. Численный вектор потоков метода Роу является точным решением задачи о распаде разрыва для линейной системы уравнений

$$\mathbf{F}_{L/R}^{Roe}(\mathbf{U}_L, \mathbf{U}_R, \mathbf{n}) = \frac{1}{2}(\mathbf{F}_n(\mathbf{U}_L) + \mathbf{F}_n(\mathbf{U}_R) - |\tilde{A}|(\mathbf{U}_R - \mathbf{U}_L)),$$

$$|\tilde{A}| = \tilde{\Omega} \text{diag}[\tilde{\lambda}_k] \tilde{\Omega}^{-1} \quad (8)$$

с матрицей, полученной путем специального осреднения $\tilde{A}(\mathbf{U}_L, \mathbf{U}_R) = A(\tilde{\mathbf{U}})$, $\tilde{\mathbf{U}} = \tilde{\mathbf{U}}(\mathbf{U}_L, \mathbf{U}_R)$. Здесь $\text{diag}[\tilde{\lambda}_k]$ — обозначение диагональной матрицы, на главной диагонали которой модули собственных значений матрицы \tilde{A} . В настоящей работе применялась энтропийная коррекция Хартена [20], которая также обеспечивает непрерывную дифференцируемость вектора потоков. Как и другие способы вычисления потоков на границах ячеек, явно учитывающие в структуре решения задачи о распаде разрыва контактный и тангенциальный разрыв, включая точное решение для нелинейной системы и варианты метода HLLC, метод Роу подвержен многомерной численной неустойчивости при расчете ударных волн большой интенсивности. Энтропийная коррекция Хартена не решает эту проблему полностью. Способ устранения неустойчивости при использовании таких схем представляет собой, так называемый, вращательный метод [21]. Метод основан на представлении вектора нормали к грани расчетной ячейки в виде суммы разнонаправленных составляющих и решении задач о распаде разрыва для соответствующих направлений. Поток вращательного варианта метода Роу записывается в виде

$$\mathbf{F}_{L/R}^{RR}(\mathbf{U}_L, \mathbf{U}_R, \mathbf{n}) = \mathbf{F}_{L/R}^{Roe}(\mathbf{U}_L, \mathbf{U}_R, \mathbf{n}_1) + \mathbf{F}_{L/R}^{Roe}(\mathbf{U}_L, \mathbf{U}_R, \mathbf{n}_2),$$

$$\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2 = \mathbf{n}. \quad (9)$$

Выбор направлений может зависеть от решения. Существуют гибридные варианты вращательного мето-

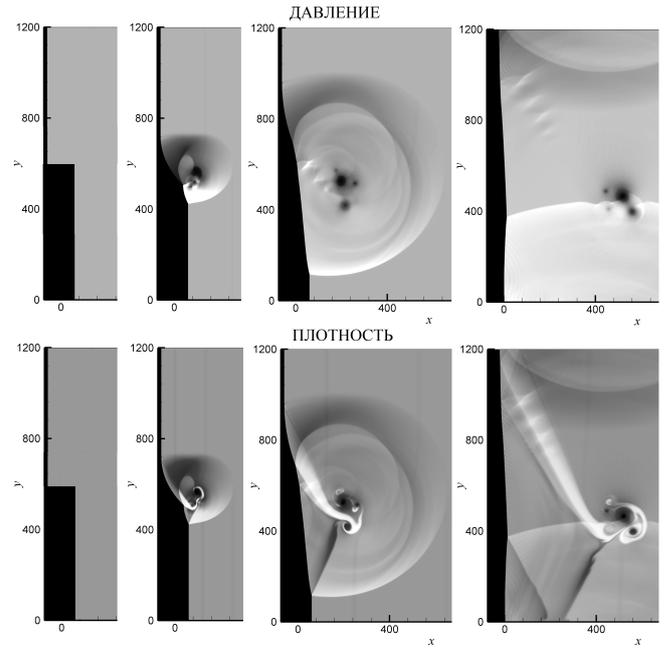


Рисунок 3. Генерация периодического возмущения ударной волны. На нижней и верхней границе ставятся условия симметрии.

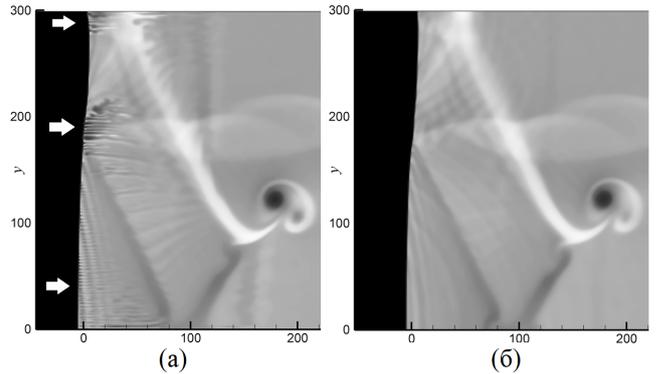


Рисунок 4. Устранение численной неустойчивости типа карбункул схемы TVD на основе метода Роу при расчете гиперзвуковой ударной волны в рамках вращательного подхода с декомпозицией нормали на две составляющих, повернутых относительно нее на угол $\pi/6$.

да, которые сочетают применение способов аппроксимации решения задачи о распаде разрыва, обладающих различными диссипативными свойствами в различных направлениях, в зависимости от решения [22]. Методика с использованием адаптивного угла вращения предложена в [23]. В настоящей работе применялось не зависящее от решения разложение вектора нормали на две составляющие, которые образуют с исходной нормалью некоторый угол α . Формально такой подход соответствует замене плоской грани ребристой поверхностью с углом наклона ребер α и суммированию потоков через плоские участки с различным наклоном. Вращательный метод устраняет карбункул-эффект без введения энтропийной коррекции. На рисунке 4 показано сравнение решений для гиперзвуковой ударной волны, получен-

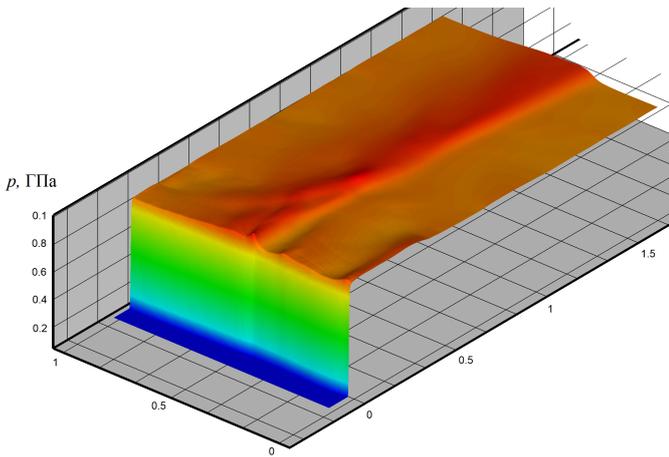


Рисунок 5. Затухание начального плоского периодического возмущения ударной волны (точка Р на рисунке 1) в двухфазной области фазового перехода жидкость–пар в магнии. Поле давления за фронтом УВ после прохождения ударной волной расстояния, равного 100 периодам начального периодического возмущения.

ных на основе метода Roe с TVD-реконструкцией решения в точках интегрирования и вращательного варианта этой схемы с поворотом на угол $\alpha = \pi/6$. Для обеспечения гладкости численного потока использовалось значение параметра энтропийной коррекции $\delta = 0.05$ в единицах спектрального радиуса матрицы A . При расчете течений на основе схем типа схемы Годунова, основанных на приближенном решении задачи о распаде разрыва, используется тот или иной метод полиномиальной реконструкции решения в точках интегрирования на границах расчетных ячеек: с использованием TVD-ограничителей, алгоритмов ENO или WENO [24] реконструкции. В настоящей работе расчеты выполнялись для схем TVD с ограничителем minmod [25].

5. ЗАТУХАНИЕ НАЧАЛЬНОГО ПЕРИОДИЧЕСКОГО ВОЗМУЩЕНИЯ ПЛОСКОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

Численный расчет эволюции начального периодического возмущения ударной волны в условиях нейтральной устойчивости с конечным состоянием в двухфазной области жидкость–пар показывает затухание возмущений с течением времени, что говорит о ее нелинейной устойчивости (см. рисунок 5). Особенностью ударных волн с конечным состоянием в области нейтральной устойчивости является сравнительно низкая скорость затухания возмущений. В таблице 1 приведено сравнение скорости затухания ударных волн в средах с различными термодинамическими свойствами: в двухфазной области жидкость–пар, в идеальном газе и в газе твердых сфер. Приведены коэффициенты затухания возмущений ударной волны, определенные в результате приближения результатов расчета зависимостью вида $\langle \delta p \rangle = A \exp(-\beta t)$, где $\langle \delta p \rangle$ — среднеквадратичное отклонение давления в сечении за фронтом ударной волны от невозмущенного значения, а время приведено к безразмерному виду с использованием масштаба $T = 10^2 \Lambda / D$. Здесь Λ — период возмущения ударной волны по поперечной координате, D — скорость ударной

Таблица 1. Коэффициент затухания возмущений на фронте ударных волн.

	Магний	Идеальный газ		Газ твердых сфер
		расчет 1	расчет 2	
$e_v _h$	<0	$=0$	$=0$	>0
M	13.7	8.96	2.86	2.74
p/p_0	133	100	10	10
v_0/v	32.8	3.86	2.93	1.51
β	0.40	2.93	4.25	11.0

волны. Выбор вариантов сравнения обусловлен значением параметра $e_v|_h$, входящего в критерий нейтральной устойчивости ударной волны. Он отрицателен в условия нейтральной устойчивости, равен нулю для ударных волн в идеальном газе и положителен в газе твердых сфер. Следует отметить, что помимо $e_v|_h$ на скорость затухания возмущений оказывают влияние другие факторы, в частности, чем выше интенсивность ударной волны, тем ниже скорость затухания возмущений. Это иллюстрируется двумя расчетами ударных волн в идеальном газе, отличающихся интенсивностью. При этом для расчета, соответствующего интенсивности ударной волны 10^2 , кривая затухания приблизительно соответствует гиперзвуковому пределу. То есть дальнейшее увеличение интенсивности ударной волны не приводит к заметному снижению скорости затухания возмущений. В случае рассматриваемых ударных волн с конечным состоянием в околокритической области фазового перехода жидкость–пар выполняются условия, способствующие низкой скорости затухания. А именно, в силу особенности ударных адиабат, ударные волны, соответствующие участкам с положительным наклоном в переменных (на рисунке 2) отличаются высоким числом Маха, высокой степенью сжатия и выполнением условия нейтральной устойчивости. Еще одной особенностью реализуемых в двухфазной области ударных волн на участке ударной адиабаты с положительным наклоном в переменных является обратная по сравнению с ударными волнами в однофазной среде картина возмущений, а именно, за участком фронта ударной волны с большей интенсивностью реализуется меньшая плотность (фазовое равновесие смещается в сторону газовой фазы).

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана связь критерия нейтральной устойчивости ударных волн в двухфазной системе жидкость–пар в условиях фазового равновесия с зависимостью давления насыщенного пара от температуры и с теплоемкостью при постоянном объеме. Типичные зависимости на основе метода соответственных состояний предсказывают выполнение критерия нейтральной устойчивости в двухфазной области для широкого круга веществ. Эти условия реализуемы на участках специфичных для двухфазной области жидкость–пар ударных адиабат, имеющих участки с положительным наклоном в плоскости переменных $p-V$. На примере широкодиапазонного уравнения магния показано выполнение этого критерия на ударных адиабатах с начальным состоянием в двухфазной области жидкость–пар и проведен расчет эволю-

ции плоского 2D периодического возмущения ударной волны, показывающий ее устойчивость и слабое затухание вторичных волн.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны К.В. Хищенко за полезное обсуждение и предоставление данных по термодинамическим свойствам магния. Работа выполнена в рамках государственной программы фундаментальных научных исследований (Государственное задание на проведение фундаментальных научных исследований ОИВТ РАН № 075-00460-21-00).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Покажем, что условие нейтральной устойчивости ударной волны

$$L \stackrel{\text{def}}{=} \frac{p - p_0}{v_0 - v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right) > \frac{1 - M^2(1 + v_0/v)}{1 - M^2(1 - v_0/v)}, \quad (\text{A1})$$

равносильно ограничению на величину производной внутренней энергии по удельному объему при постоянной энтальпии $-e_v|_h > p_0$. Здесь и далее, M — число Маха течения за фронтом ударной волны в системе координат, связанной с ударно-волновым разрывом, индекс 0 соответствует начальному состоянию, величины без индекса, включая термодинамические производные, относятся к состоянию за фронтом ударной волны. Приращения вдоль ударной адиабаты

$$e - e_0 + \frac{1}{2}(p + p_0)(v - v_0) = 0 \quad (\text{A2})$$

связаны соотношением

$$e_v|_p dv + e_p|_v dp + \frac{v - v_0}{2} dp + \frac{p + p_0}{2} dv = 0, \quad (\text{A3})$$

Которое, с учетом выражения для скорости звука и соотношений на ударно-волновом разрыве, приводит к следующему выражению для параметра Дьякова:

$$L = -1 + \frac{1 - M^2}{1 - \frac{p - p_0}{2(p + e_v|_p)}}. \quad (\text{A4})$$

Так как, с другой стороны, A1 равносильно

$$L > -1 + \frac{1 - M^2}{\frac{1}{2}(1 - M^2 \frac{v - v_0}{v})}, \quad (\text{A5})$$

условие нейтральной устойчивости ударной волны можно записать в виде

$$\frac{1 - M^2}{1 - \frac{p - p_0}{2(p + e_v|_p)}} > \frac{1 - M^2}{\frac{1}{2}(1 - M^2 \frac{v - v_0}{v})}. \quad (\text{A6})$$

$M < 1$, $v_0 > v$, следовательно, обе дроби положительны, и условие принимает вид:

$$M^2 \frac{v_0 - v}{v} > 1 - \frac{p - p_0}{p + e_v|_p}. \quad (\text{A7})$$

С учетом тождеств

$$\frac{c^2}{v^2} = \frac{p + e_v|_p}{e_p|_v}, \quad M^2 = \frac{p - p_0}{v_0 - v} \frac{v^2}{c^2} \quad (\text{A8})$$

окончательно имеем

$$p - p_0 > \frac{c^2/v}{1 + v/e_p|_v}, \quad (\text{A9})$$

или

$$-e_v|_h > p_0. \quad (\text{A10})$$

Линии уровня функции $e_v|_h$ в плоскости переменных (p, v) ограничивают области состояний, ударно-волновой переход в которые из начальных состояний с давлением меньшим соответствующих уровней отвечает нейтрально устойчивым ударным волнам. Это свойство производной $e_v|_h$ использовано при построении областей нейтральной устойчивости на фазовой диаграмме магния на рисунке 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kontorovich V M 1958 *Soviet Phys. JETP* **6** 1525–1526
2. Fowles G R 1981 *Phys. Fluids* **24** 220–227
3. Kuznetsov N M 1985 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **88** 470–486
4. Erpenbeck J J 1962 *Phys. Fluids* **5** 1181–1187
5. Bates J W 2007 *Phys. Fluids* **19** 094102
6. Kulikovskii A, Il'ichev A, Chugainova A and Shargatov V 2020 *J. Exp. Theor. Phys.* **131** 481–495
7. Wetta N, Pain J C and Heuzé O 2018 *Phys. Rev. E* **98** 033205
8. Lomonosov I V, Fortov V E, Khishchenko K V and Levashov P R 2000 *AIP Conf. Proc.* **505** 85–88
9. Lomonosov I V, Fortov V E, Khishchenko K V and Levashov P R 2004 *AIP Conf. Proc.* **706** 91–94
10. Mond M and Rutkevich I 2001 *Archive of Applied Mechanics* **71** 317–326
11. Bates J W and Montgomery D C 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1180–1183
12. Konyukhov A V, Likhachev A P, Fortov V E, Khishchenko K V, Anisimov S I, Oparin A M and Lomonosov I V 2009 *Jetp Lett.* **90** 18–24
13. Mond M and Rutkevich I 2002 *Phys. Fluids* **14** 1468–1475
14. Huete C and Vera M 2019 *J. Fluid Mech.* **879** 54–84
15. Huete C, Cobos-Campos F, Abdikamalov E and Bouquet S 2020 *Phys. Rev. Fluids* **5** 113403
16. Poling B E, Prausnitz J M and O'Connell J P 2001 *Properties of Gases and Liquids. 5th ed.* (New York: McGraw-Hill Education)
17. Gunn R D and Yamada T 1971 *AIChE J.* **17** 1341–1345
18. Вайсман М Д 1967 *Термодинамика парожидкостных потоков* (Ленинград: Энергия. Ленинградское отделение)
19. Roe P 1981 *J. Comput. Phys.* **43** 357–372
20. Harten A 1983 *J. Comput. Phys.* **49** 357–393
21. Ren Y X 2003 *Comput. Fluids* **32** 1379–1403
22. Nishikawa H and Kitamura K 2008 *J. Comput. Phys.* **227** 2560–2581
23. Zhang F, Liu J, Chen B and Zhong W 2016 *Comput. Fluids* **134-135** 11–22
24. Shu C W 1999 *High Order ENO and WENO Schemes for Computational Fluid Dynamics* (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg) pp 439–582
25. Harten A 1997 *J. Comput. Phys.* **135** 260–278

Эволюция и характеристики одиночных пузырей при кипении жидкости, недогретой до температуры насыщения: итоги экспериментального исследования

Н. В. Васильев^{1,2}, Ю. А. Зейгарник¹, С. Н. Вавилов¹ и Е. А. Лиджиев^{1,2}

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

² Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 2-я Бауманская ул., д.5, стр.1, Москва 105005, Россия

E-mail: nikvikvas@mail.ru

Статья поступила в редакцию 3 октября 2023 г.

Аннотация. Проведено экспериментальное исследование эволюции и характеристик одиночных пузырей, полученных с помощью локализованного лазерного нагрева поверхности, при кипении двух недогретых жидкостей, сильно отличающихся по свойствам: воды и хладона R113. Для получения наиболее полной и детализированной информации использована методика синхронизированных высокоскоростных видеосъемок процесса в двух взаимно перпендикулярных плоскостях с частотой кадров до 150 кГц и временем экспозиции до 1 мкс. Показаны принципиальные отличия в поведении одиночных паровых пузырей воды и хладона R113, связанные с существенными различиями в приведенном давлении, разности плотностей жидкой и паровой фаз, теплопроводности, что усложняет развитие общего универсального феноменологического описания процесса кипения недогретой жидкости. <https://doi.org/10.33849/2023104>

1. ВВЕДЕНИЕ

Благодаря возможности отвода предельно высоких плотностей теплового потока и высоким коэффициентам теплоотдачи кипение жидкости, недогретой до температуры насыщения, рассматривается как эффективная технология охлаждения устройств и аппаратов, работающих в экстремальных тепловых условиях (ядерная энергетика, металлургия, силовая электроника и других областях) [1, 2].

Если говорить о физической стороне процесса, то по сравнению с кипением насыщенной жидкости (нагретой до температуры насыщения) кипение недогретой жидкости включает в себя существенно большее число физических явлений [3]. Соответственно, возрастает и число технических задач, которые приходится решать при конструировании и эксплуатации систем охлаждения. Действительно, если процесс развитого стационарного кипения насыщенной жидкости включает в себя стадию теплового роста паровых пузырей на постоянно функционирующих, одних и тех же центрах парообразования (нуклеации), и их отрыв в объеме кипящей жидкости, то при кипении недогретой жидкости каждый паровой пузырь возникает на новом месте (новом центре парообразования), проходит инерционную (рэлеевскую) стадию роста, отрывается в поток по завершении стадии теплового роста и конденсируется (схлопывается) в нем. Эволюция формы пузыря в процессе его развития зависит от приведенного давления $p_{пр} = p/p_{кр}$ (где p – рабочее, а $p_{кр}$ – критическое давление) и рода жидкости, ее теплофизических свойств. Эти же факторы существенно влияют на поведение пузырей в потоке после их отрыва от греющей поверхности и формирование паровых структур в каналах системы охлаждения, что зачастую оказывает определяющее влияние на принимаемые инженерные решения. Многие физические стороны явления становятся ясными уже при экспериментальных исследованиях кипения одиночных пузырей при варьировании рода жидкости и приведенного давления. Это предопределило тему проведенных исследований.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Эксперименты были выполнены на установке, основные элементы которой представлены на рисунке 1. Она представляла собой замкнутый циркуляционный контур с рабочим участком прямоугольного поперечного сечения шириной 21 мм, высотой 5 мм и длиной 70 мм. Греющую поверхность для формирования одиночных пузырей образовывала пластина из нержавеющей стали марки 1X18H10T диаметром 13 мм и толщиной 0.1 мм, приклеенная к наружной стенке корпуса рабочего участка. Эта пластина обогревалась лазерным пучком, сфокусированным на площади диаметром 1–2 мм. Лазерный диод (JOLD-100-CPXF-2P) с максимальной выходной мощностью 100 Вт использовался как источник лазерного излучения. Мощность лазерного луча регулировалась током накачки в сочетании с диодной схемой питания. Для увеличения коэффициента поглощения лазерного излучения на наружную поверхность греющей пластины был нанесен аэрозоль Graphit 33 с измеренной специальной тарировкой на длине волны излучения степенью черноты, которая составила 0.92. Более детальное описание установки можно почерпнуть из [4, 5].

Для получения наиболее полной и детальной информации относительно динамики и характеристик одиночных пузырей при кипении недогретой жидкости использовалась система синхронизированной видеосъемки в двух взаимно перпендикулярных направлениях (вдоль и по нормали к греющей поверхности) (см. рисунок 2). Схема синхронизации была собрана на TTL-элементах и генераторе Г5-54 с регулируемой задержкой импульса. Использовались две высокоскоростные видеокамеры — Phantom VEO 410s и Photron Fastcam SA4. Применение камеры Phantom VEO 410s позволило увеличить скорость съемки до 150 кГц и уменьшить время экспозиции до 1 мкс (продолжительность полного цикла от момента зарождения до схлопывания парового пузыря составляет доли мс). Размер облученной поверхности и распределение температуры на ней определялись

с помощью тепловизора SDS hotfind-D. Пример такого распределения представлен на рисунке 3.

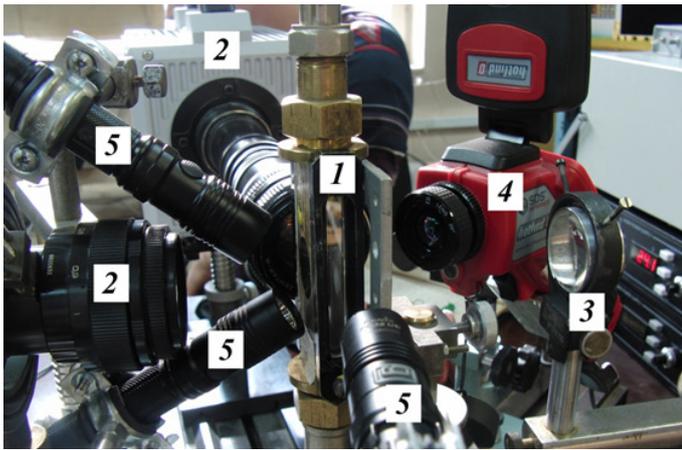
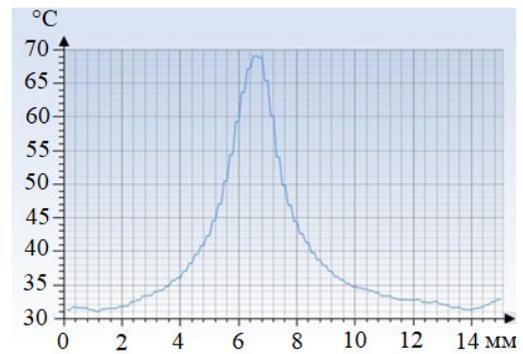
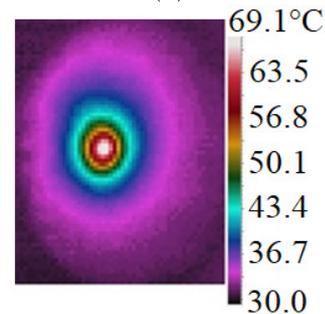


Рисунок 1. Основные элементы экспериментальной установки: 1 — рабочий участок; 2 — высокоскоростные видеокамеры; 3 — линза для фокусировки лазерного излучения; 4 — тепловизор; 5 — фонари подсветки.

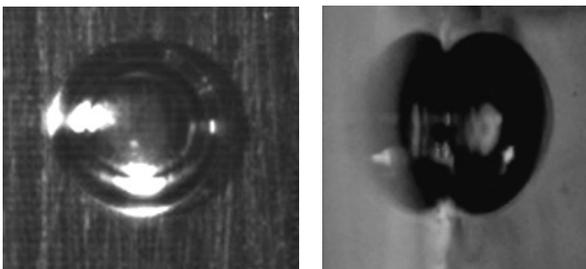


(a)



(б)

Рисунок 3. Распределение температуры на внешней поверхности греющей пластины при кипении недогретого хладона R113 ((a) — по диаметру). Размер кадра (б): 14 × 18 мм.



(a)

(б)

Рисунок 2. Кадры синхронизированных видеосъемок одиночного парового пузыря: Размер кадров: 1.8 × 1.8 мм. (a) — вид по нормали к греющей поверхности (в фас); (б) — вид параллельно греющей поверхности (в профиль).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В опытах использовалась дистиллированная деаэрированная вода и диэлектрический хладон R113. Эксперименты проводились при атмосферном давлении и массовой скорости потока $\rho w = 0-300$ кг/(м²с). Недогревы жидкости до температуры насыщения $\Delta t_{\text{нед}}$ составляли 40–70 °C в опытах с водой и 20–40 °C в опытах с хладоном R113.

На рисунке 4 показаны типичные кадры эволюции во времени одиночного пузыря воды. Рисунок 5 иллюстрирует соответствующий процесс для хладона R113. На рисунке 6 и рисунке 7 представлены графики зависимостей диаметров пузырей пара от времени для воды и хладона R113 соответственно.

Анализ видеосъемок позволил выделить следующие характерные черты циклического процесса для пузыря водяного пара. Он начинается с взрывного вскипания воды. Возникший пузырь имеет близкую к полусферической форму (рисунок 4(б)). Эта стадия длится 100–150 мкс. Затем пузырь медленно дорастает до максимальных размеров в 600–1000 мкм (рисунок 4(в)).

В последующем размеры пузыря уменьшаются вплоть до его схлопывания. Взрывной характер возникновения пузыря вызывает появление в его основании клинообразного микрослоя воды. Эта зона так называемой “тройной линии” (линия контакта воды, пара и твердого тела) служит областью максимального отвода тепла от греющей поверхности в процессе кипения недогретой жидкости. В ходе эволюции пузыря размер микрослоя уменьшается, а сам он приобретает очертания, типичные для сидящего на стенке сферического пузырька. Достигнув диаметра, равного примерно 0.6–0.7 от максимального (рисунок 4(д)), паровой пузырь отрывается от центра парообразования и схлопывается в потоке холодной жидкости (рисунок 4(е)).

Картина эволюции пузыря хладона R113 заметно отличается (рисунок 5). Его форма более близка к сферической, а возникающий у основания микрослой жидкости имеет заметно большую толщину. Оторвавшись от центра парообразования, пузырь хладона продолжает существовать в потоке жидкости, его схлопывание происходит за пределами поля наблюдений.

Анализ показывает, что наблюдаемые отличия в поведении пузырей пара воды и хладона, по-видимому, связаны, прежде всего, с двумя обстоятельствами. Первое — почти на порядок величины более высокое значение приведенного давления хладона R113 при одинаковом рабочем давлении (одна атмосфера) и существенно меньшее (на порядок) различие плотностей жидкой и паровой фаз, вследствие чего имеет место более медленный рост пузыря и меньшее влияние инерции жидкости на его форму (пузырь слабее “приплюсчивается” к стенке). И второе — почти на порядок величины более

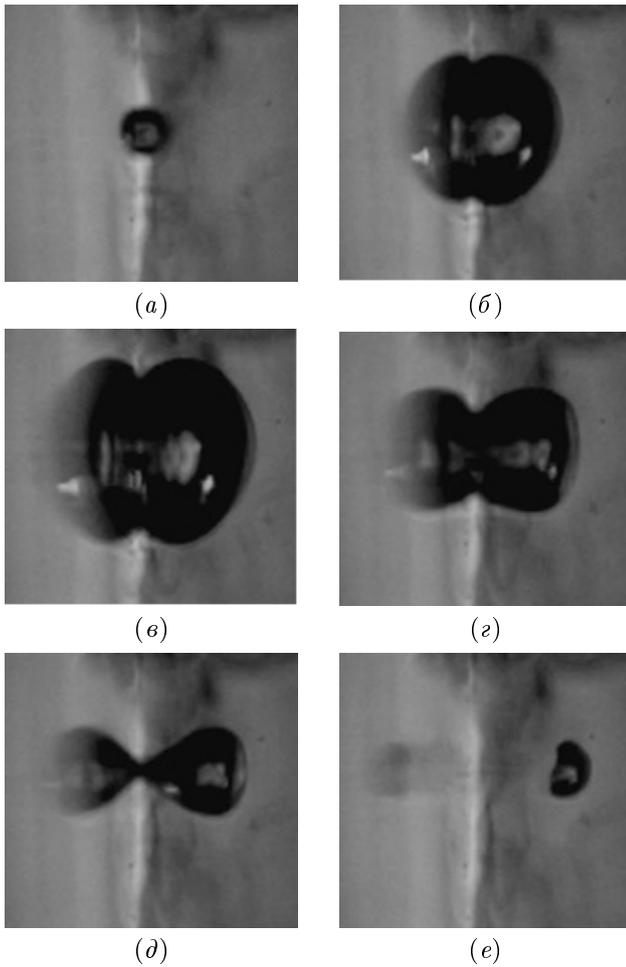


Рисунок 4. Эволюция пузыря водяного пара. Время от зарождения пузыря, мс: (а) – 0.02; (б) – 0.14; (в) – 0.40; (г) – 0.77; (д) – 0.97; (е) – 1.13. Время экспозиции – 6.7 мкс; $\Delta t_{нед} = 40\text{ }^\circ\text{C}$; плотность теплового потока $q = 1\text{ МВт/м}^2$; приведенное давление $p_{пр} = 4.5 \cdot 10^{-3}$. Размер кадров: $1.8 \times 1.8\text{ мм}$.



Рисунок 5. Пузыри пара хладона R113 на различных этапах жизни. Время от момента зарождения пузырей, мс: 1 – 10; 2 – 46.5; 3 – 82.5. Экспозиция – 0.5 мс; $\Delta t_{нед} = 21.5\text{ }^\circ\text{C}$; $\rho w = 300\text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$; $q = 100\text{ кВт/м}^2$; приведенное давление $p_{пр} = 3 \cdot 10^{-2}$. Видеосъемка в профиль, движение жидкости слева направо.

низкая теплопроводность жидкости, снижающая интенсивность отвода теплоты от конденсирующегося пузыря R113. Это усложняет развитие феноменологической модели изучаемого процесса.

При этом важно еще раз отметить неполную конденсацию пузырей хладона R113 после отрыва от стенки (рисунок 5), как это наблюдалось в случае пузырей водяного пара, когда они поступали в ядро потока. Данное нежелательное явление может привести к накоплению в потоке паровой фазы и увеличению гидравлическо-

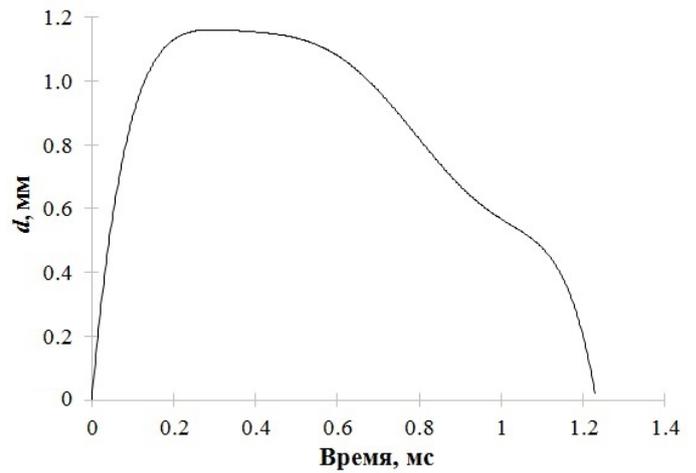


Рисунок 6. График зависимости диаметра пузыря водяного пара от времени: $\Delta t_{нед} = 40\text{ }^\circ\text{C}$; $q = 1\text{ МВт/м}^2$; $p_{пр} = 4.5 \cdot 10^{-3}$.

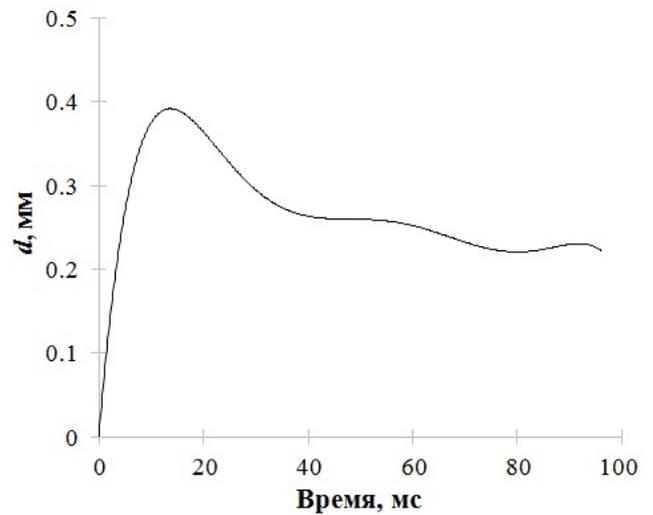


Рисунок 7. График зависимости диаметра пузыря пара хладона R113 от времени: $\Delta t_{нед} = 21.5\text{ }^\circ\text{C}$; $\rho w = 300\text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$; $q = 100\text{ кВт/м}^2$; $p_{пр} = 3 \cdot 10^{-2}$.

го сопротивления, что следует учитывать при проектировании систем охлаждения на основе кипения хладонов R113, а также близких к ним по теплофизическим свойствам диэлектрических жидкостей семейства Novac фирмы 3М [6, 7].

Также несомненно, что для построения достаточно обоснованной феноменологической модели экспериментальные исследования одиночных пузырей должны быть дополнены опытным изучением с привлечением современных инструментальных средств поведения ансамбля пузырей.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием высокоскоростной видеосъемки получены данные по характеристикам одиночных пузырей при кипении недогретых до температуры насыщения воды и хладона R113 при атмосферном давлении. Показаны принципиальные отличия в поведении одиночных паровых пузырей этих двух жидкостей, связанные с существенными различиями в физических свой-

ствах. Для построения достаточно обоснованной феноменологической модели экспериментальные исследования одиночных пузырей должны быть дополнены опытным изучением с привлечением современных инструментальных средств поведения ансамбля пузырей.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liang G and Mudawar I 2020 *International Journal of Heat and Mass Transfer* **146** 118864
2. Lee J, O'Neill L E and Mudawar I 2020 *International Journal of Heat and Mass Transfer* **161** 120262
3. Васильев Н В, Зейгарник Ю А и Ходаков К А 2022 *Теплоэнергетика* **4** 3–21
4. Васильев Н В, Зейгарник Ю А, Ходаков К А и Маслакова И В 2019 *Теплоэнергетика* **5** 69–81
5. Васильев Н В, Вараксин А Ю, Зейгарник Ю А, Ходаков К А и Эпельфельд А В 2017 *Теплофизика высоких температур* **55** 712–719
6. Васильев Н В, Зейгарник Ю А и Ходаков К А 2022 *Теплоэнергетика* **5** 3–17
7. Васильев А Ю, Зейгарник Ю А, Ходаков К А и Вавилов С Н 2021 *Теплофизика высоких температур* **59** 373–383

Оптический анализ взрывоопасных и масштабных газокапельных выбросов топлив в атмосферу оптронами с инфракрасными газоанализаторами

А. В. Загнитко, Н. П. Зарецкий, С. Е. Сальников, Д. Ю. Федин,
И. Д. Мацуков и В. И. Алексеев

Национальный исследовательский центр “Курчатовский Институт”, пл. Академика
Курчатова, д. 1, Москва 123182, Россия

E-mail: zagnitko_av@nrcki.ru

Статья поступила в редакцию 20 июля 2023 г.

Аннотация. Экспериментально исследованы техногенные истечения газообразных углеводородов и жидких топлив в атмосферу с образованием масштабных и оптически плотных топливно-воздушных смесей объемом до 10^6 м³. Разработана методика и аппаратура их оптического анализа путем одновременного измерения ослабления инфракрасного и видимого излучения каплями диаметром $d \approx 0.3$ –5000 мкм. Созданы быстродействующие оптические инфракрасные газоанализаторы для мониторинга паров углеводородов при температуре от 150 до 330 К. Установлено, что при масштабных выбросах газообразных углеводородов и жидких топлив образуются локальные и флуктуирующие по объему и во времени взрывопожароопасные газокапельные облака. Полученные результаты могут быть использованы в системах контроля промышленной безопасности при экспресс-мониторинге техногенных газокапельных истечений топлив и для разработки генераторов масштабных аэрозольных барьеров на пути их распространения в атмосфере.
<https://doi.org/10.33849/2023105>

1. ВВЕДЕНИЕ

При обеспечении промышленной безопасности объектов получения и хранения природного газа и топливных жидкостей (сжиженный природный газ (СПГ), керосин, бензин, мазут, дизельное топливо (ДТ), ракетное топливо и т.п.) необходима оценка последствий их возможных техногенных выбросов в атмосферу в виде струй и/или разливов на грунт/воду, сопровождающихся образованием масштабных топливовоздушных смесей (ТВС) объемом до 10^7 м³ [1–4]. Эти смеси могут быть взрывопожароопасными [1, 3, 5], поэтому разработка экспресс-методов и аппаратуры диагностики техногенных и/или аварийных выбросов топлив имеет научное и практическое значение для систем контроля промышленной безопасности объектов топливно-энергетического комплекса (ТЭК).

При взрывном выбросе топлив в атмосферу образование квазистационарных облаков ТВС из капель и паров последовательно происходит через три основных стадии: диспергирование кавитированной жидкости и формирование жидко-капельного потока в результате срабатывания высокоэнергетических материалов (ВЭМ), эволюция газокапельного потока и аэродинамическое взаимодействие капель с внешней средой при скоростях более нескольких сотен метров в секунду и формирование квазистационарного аэрозольного облака ТВС из капель и паров.

Данные по изучению кинетики становления и рассеивания углеводородных облаков при моделировании масштабных аварий на объектах ТЭК, связанных с несанкционированным выбросом топлив и СПГ в атмосферу, ограничены [1–4, 6–14]. Сложности исследования ТВС из капель и паров обусловлены существенным диапазоном изменения их массовой концентрации $M \approx 0.01$ –5 кг/м³, широким спектром распределения капель по размерам от (1–10) до (5–10) × 10³ мкм и относительно малым временем (< 10 с) развития двухфазных потоков затопленных струй с образованием квази-

стационарных облаков. При этом необходимо измерять быстроизменяющиеся и оптически плотные концентрации капель и паров в широком диапазоне их взрывопожароопасной объемной концентрации $C \approx 1$ –20 % об., в том числе при низкой температуре $T \geq 150$ К, в случае выброса в атмосферу СПГ или его разлива на грунт и воду. Кроме того, в связи взрывоопасностью требуется осуществлять дистанционный анализ ТВС с быстрой передачей оцифрованных данных на головной сервер сбора информации [1–4, 10–14]. Наконец, устройства для определения параметров выбросов должны иметь высокое быстродействие $\tau < 0.5$ с, функционировать при скорости газокапельных потоков до нескольких сотен метров в секунду, обладать устойчивостью к воздействию избыточного давления газов до 10^5 Па и электромагнитного излучения промышленной частоты.

Быстродействующие блоки дистанционного экспресс-анализа масштабных, взрывоопасных и оптически плотных облаков ТВС из капель и паров, отвечающие указанным требованиям, разработаны недостаточно и/или не выпускаются для практического использования [1–4, 6–14]. При этом, созданные газоанализаторы используются, как правило, для детектирования довзрывных концентраций ТВС с малым объемным расходом анализируемой смеси $Q < 1$ см³, относительно большим быстродействием и рабочей температурой более 233 К. В частности, промышленные полупроводниковые газоанализаторы [15, 16] на основе пленок диоксидов металлов, допированных палладием и оксидом меди, характеризуются величиной $\tau \leq 3$ с, вследствие относительно малой скорости диффузии анализируемых молекул через чувствительную тонкую пленку диоксида металла. В электрохимических газоанализаторах осуществляется селективная электрохимическая реакция анализируемых молекул с загущенным электролитом, значение $\tau = 15$ –30 с и они практически не используются для анализа алканов [17]. В оптических инфракрасных (ИК) газоанализаторах,

например, Сенсис-500 с зарубежным пироэлектрическим сенсором типа “MSH-P-CH4-5BPF Dupont GB” и поглощением молекулами углеводородов инфракрасного излучения с рабочей длиной волны $\lambda = 3.3$ мкм от лампы накаливания с вольфрамовой нитью, отбор анализируемых газов осуществляется за счет их молекулярной диффузии через защитный аэрозольный фильтр сенсора [18]. В результате $\tau \approx 20\text{--}25$ с при рабочей температуре более 255 К. ИК-газоанализаторы с отечественными сенсорами «Мирех» характеризуются значением $\tau \approx 10$ с за счет создания потока конвективной диффузии углеводородной смеси через отверстия в корпусе сенсора [19]. Их рабочая температура составляет более 233 и 260 К с погрешностью измерения 20 и 10% соответственно.

В рассмотренных ИК-газоанализаторах [18, 19] светодиоды с широкой диаграммой излучения и фотодиоды жестко связаны с корпусом газовой кюветы. Это не критично, так как большая часть ИК-излучения собирается на фотоприемнике. Однако, при узких диаграммах направленности излучения светодиода и его приема фотодиодом, характерных для иммерсионных диодных оптопар, их положение фиксируется гибкой механической связью с корпусом газовой кюветы юстированными элементами, так как диаграмма распространения излучения источника может не совпадать с максимумом чувствительности диаграммы приема излучения фотоприемника [14]. При этом ИК-газоанализаторы на основе иммерсионных диодных оптопар позволяют измерять концентрацию углеводородов с быстродействием менее 0.1 с [14]. Однако, последние не позволяют детектировать парообразование выбросов метана и широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ: этан, пропан, бутан и другие легкие алканы) СПГ в атмосферу при $T > 150$ К, так как иммерсионные диодные оптопары не предназначены для работы при столь низкой температуре.

Согласно теории рассеяния излучения Ми и закону его ослабления Бугера оптическую плотность облака капель и паров $D(\lambda)$ можно рассчитывать как [7, 9, 13]:

$$D(\lambda) = D_P(\lambda) + D_A(\lambda) = \lg[(I_0/I_P(\lambda))] + \lg[(I_0/I_A(\lambda)), \quad (1)$$

где $D_P(\lambda) = L \sum_i \Delta_i(\lambda) C_i = \sum_i D_i(\lambda)$ — оптическая плотность смеси паров на толщине рассеивающего слоя L , м; $\Delta_i(\lambda)$ — спектральный коэффициент ослабления волны i -ой компонентой паров, м²/моль; C_i — ее концентрация, моль/м³; $D_i = \lg(I_0/I_i(\lambda))$ — оптическая плотность i -ой компоненты паров с ослаблением интенсивности излучения $I_i(\lambda)$ при длине волны λ ; $D_A(\lambda) = \lg[(I_0/I_A(\lambda))] = K_A(\lambda)L$ — оптическая плотность капель, $K_A(\lambda)$ — их объемный коэффициент ослабления излучения с длиной волны λ ; I_0 — интенсивность излучения без ТВС, а $I_P(\lambda)$ и $I_A(\lambda)$ — в присутствии паров и капель, соответственно.

Формула (1) справедлива при однократном рассеивании излучения каплями и для большого числа рассеивателей $NS_1L \gg 1$ с расстоянием между ними более $3d$, где d и N — диаметр и счетная концентрация капель; S_1 — площадь сечения оптического луча в зоне анализа [7, 9, 13]. Укажем, что в данной работе эти условия выполнялись.

В случае полидисперсного аэрозоля с дифференциальным распределением по размерам $f(d)$ в приближении, что вклад от каждой из групп капель в коэффициент $K_A(\lambda)$ аддитивен, его значение вычисляется как $K_A(\lambda) = N \langle \frac{\pi}{4} \rangle \int_d d^2 f(d) \beta(m) d(d)$, где $\beta(m)$ — коэффициент ослабления излучения каплей от параметра Ми $m = \pi d/\lambda$ [7, 9, 13].

Использование закона Бугера предполагает, что вся рассеянная каплями энергия изымается из пучка излучения, а величина $K_A(\lambda)$ определяется интегрированием рассеянной в различных направлениях энергии, включая и направление вперед. При $m \geq 10$ коэффициент $K_A(\lambda) = F(Z, m) \times (S/4)$, где $Z = md_1/2L$, d_1 — диаметр приемного объектива; $F(Z, m)$ — корректирующая функция, учитывающая индикатрису рассеивания излучения каплями и конечные размеры оптического канала их анализа, $S = \pi \langle d^2 \rangle N$ — удельная поверхностная концентрация капель; $\langle d^2 \rangle^{0.5}$ — их среднеквадратичный диаметр [2, 13]. Значения $F(Z, m)$ стремятся к пределу $\alpha = 1; 1.5$ и 2 при $Z \gg 1, \rightarrow 1$ и $\rightarrow 0$, соответственно. При этом $D_A(\lambda) = \alpha \pi \langle d^2 \rangle NL/9.2 = \alpha SL/9.2$ и коэффициент $K_A(\lambda) = \alpha S/4$ [7, 9, 13].

В случае распространенного логнормального распределения капель по размерам $\langle d^2 \rangle = \langle d \rangle^2 \exp(\ln^2 \sigma)$, где $\langle d \rangle$ — их средний арифметический диаметр и σ — стандартное геометрическое отклонение размеров [8, 9].

Целью данной работы являлось экспериментальное исследование импульсных газокапельных истечений жидких топлив и СПГ в атмосферу массой от 10^3 до 10^5 кг с образованием масштабных и воспламеняемых облаков ТВС объемом до 10^6 м³ и концентрацией капель и паров $M \approx 0.001\text{--}4.0$ кг/м³, а также разработка методики и создание сети аэрозольных оптронов с $\tau \leq 0.01$ с и оптических инфракрасных газоанализаторов с $\tau < 0.5$ с на основе диодных оптопар и сенсоров для экспресс-анализа оптически плотных ТВС с величиной $D \approx 0.01\text{--}3.5$ и передачей оцифрованных данных через интерфейс RS-485 на удаленный до 5 000 м сервер сбора информации. Методика анализа τ описана в [6, 14].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Локальные газокапельные выбросы создавались на стенде с помощью импульсных генераторов с источником сжатых до 8 МПа газов. Затопленные струи длиной до 10 м и начальной скоростью более 50 м/с формировались при импульсном барботаже газов через жидкость со скоростью до 250–300 м/с при числах Рейнольдса $Re = U_1 d \rho / \eta < 10^4$ с аэродинамическим дроблением струй при числах Вебера $We = \rho(U_1 - U)^2 d / \delta < 10^3$ [7–10]. Здесь ρ — плотность воздуха; η — его динамическая вязкость; U — скорость воздуха; δ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости; U_1 — скорость капель.

В полигонных условиях масштабные истечения ТВС длиной и объемом более 100 м и 10^6 м³ соответственно развивались в процессе импульсного распыления топлив в атмосферу с использованием ВЭМ, а также энергии сжатых газов из баллонов при числах $Re < 10^6$ и $We < 10^5$ (см. рисунки 1 и 2). Эксперименты проводились при начальной температуре воздуха $T \approx 270\text{--}320$ К с относительной влажностью менее 40 % и скорости ветра менее 10 м/с.



(a)



(b)

Рисунок 1. (a) — Фотография облака ТВС из капель и паров керосина ТС-1 высотой и объемом более 90 м и 10^5 м³ и (b) — авторская фотография пневматического выброса СПГ в атмосферу из 18-ти сопел, расположенных по кругу диаметром 90 м, в виде затопленных струй с начальной скоростью до 60 м/с и образования в течение 30 с облака диаметром до 100 м и объемом около 5×10^5 м³ из смеси метана, паров ШФЛУ, аэрозолей СПГ и воды.

На рисунке 1 приведены фотографии: (a) — фотография облака ТВС керосина ТС-1 высотой и объемом более 90 м и 10^5 м³ через 2.5 с после инициирования ВЭМ с диапазоном воспламеняемости 0.7–5 % об.; (b) — выброса в течении 30 с затопленных струй СПГ в атмосферу из набора 18-ти сопел, расположенных по кругу диаметром 90 м, с образованием облака объемом до 5×10^5 м³ из смеси воздуха, метана, регазифицированных паров широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ: этан, пропан, бутан и др.), аэрозолей СПГ и воды. В процессе выброса СПГ наблюдалось охлаждение ТВС в центре облака до температуры 150–160 К с конденсацией паров воды и образованием капель и частиц льда в виде белого тумана. Их концентрация в облаке составляла менее 3 г/м³, что существенно меньше концентрации распыленного СПГ.

Размер и концентрация аэрозольных частиц определялись с помощью шестикаскадного импактора и микроскопа, ультрамикроскопическим методом в кювете, а также весовым способом с высокоскоростным

отбором частиц на стекловолокнистые НЕРА-фильтры (High Efficiency Particulate Air — высокоэффективное удержание частиц) [6, 8, 13, 14, 20].

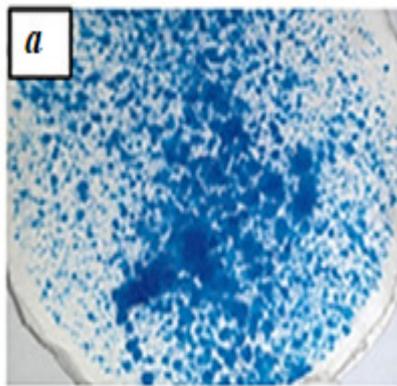
Объемный заряд капель измерялся путем их отбора на электропроводящий фильтр, соединенный с электрометром [20]. Обработка изображений отпечатков капель, отобранных на поверхность фильтров (см. рисунок 2) для определения распределения по размерам с учетом их коэффициента растекания, производилась с использованием программного комплекса ImageJ [21]. Кроме того, осуществлялась униполярная зарядка капель газовыми ионами коронного разряда с последующим измерением тока переноса заряженных частиц при их осаждении на волокна электропроводящего фильтра, соединенного с электрометрическим усилителем [20]. Скорость выбросов ТВС от 10 до 300 м/с анализировалась двухканальными оптронами с $\lambda = 0.65$ мкм [6, 8, 13, 14].

На рисунке 3 приведена принципиальная схема запатентованного [22] базового варианта газоанализатора I с рабочей температурой ТВС до 150 К, включающего цилиндрический металлический корпус 11, в котором размещены соосно и последовательно электропечь 9 с медным наполнителем и защитной сеткой 10, входной волокнистый фильтр тонкой очистки газа 7, вентилятор 6 для аспирации газа, сенсор 2 и выходной волокнистый газовый фильтр 8. На верхней части корпуса 11 установлен электронный блок 1, в функции которого входит сбор данных сенсора, питание сенсора и вентилятора, управление нагревом электропечи, а также связь через разъем 4 с сетью других ИК-газоанализаторов и системой обработки с передачей данных на удаленный сервер. К блоку 1 также подключены внешняя термопара 3 для контроля температуры атмосферы снаружи газоанализатора и внутренняя термопара 5 с быстродействием до 0.15 с, установленная перед сенсором 2 для измерения температуры ТВС перед ее анализом.

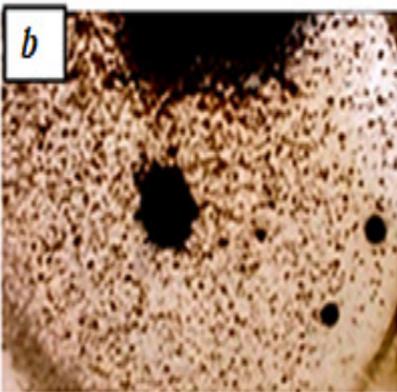
Регистрация углеводородов производится с использованием инфракрасного сенсора 2 из семейства Mirax с длиной волны светодиодов $\lambda = 3.27; 3.31$ или 3.4 мкм [6, 19]. Рабочий диапазон их температуры варьируется от 233 до 330 К с $\tau < 0.5$ с. В его чувствительную зону анализируемый газ с расходом $Q \leq 30$ см³/с поступает через сквозные окна с помощью вентилятора 6 через аэрозольный фильтр 7 для защиты сенсора от дисперсных примесей. При этом аэрозольный поток с массовой концентрацией до 100 г/м³ не влияет на характеристики ИК-газоанализатора. Предварительное нагревание анализируемых газов осуществляется в электропечи 9, когда температура снаружи газоанализатора опускается ниже 260 К согласно показаниям термопары 3.

С целью увеличения расхода анализируемой смеси до $Q \approx (1.5-2) \times 10^4$ см³/с был создан ИК-газоанализатор с сенсором Mirax, рабочей температурой $T = 255 - 330$ К и быстродействием $\tau < 0.5$ с (см. рисунок 4). В устройство анализируемая проба поступает через газораспределительную решетку 1 с защитным аэрозольным НЕРА-фильтром с помощью газовой турбиной 4. Электронный блок 6 предназначен для питания устройства напряжением 24 В, обработки и передачи оцифрованных данных через разъем 7 в удаленный сервер (на рисунке 4 не показан).

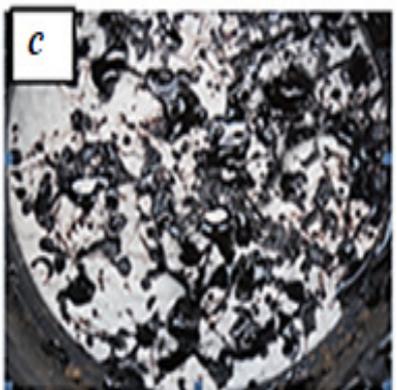
На рисунке 5 приведена схема запатентованного ИК-газоанализатора [23] на основе иммерсионных



(a)



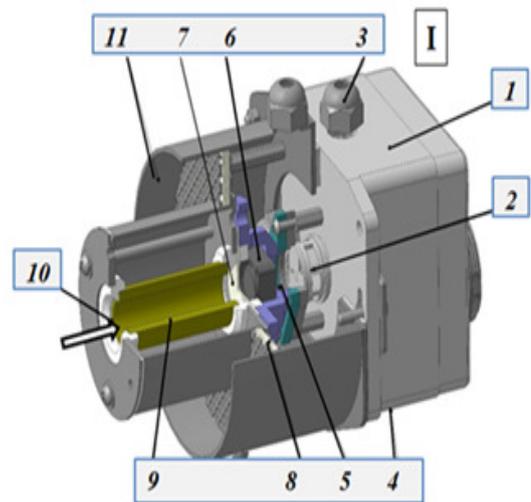
(b)



(c)

Рисунок 2. Фотографии (a), (b) и (c) поверхности стекловолоконных фильтров с отпечатками следов отобранных капель керосина (подкрашен метиленовой синью), мазута и нефти соответственно.

диодных оптопар [14] для измерения концентрации углеводородов с быстродействием $\tau < 0.5$ с при $T > 150$ К. Устройство включает побудитель 8 расхода Q ТВС через измерительную газовую кювету 1, отражающие поверхности которой образуют оптическую схему для формирования пучка инфракрасного излучения, его источник в виде иммерсионного светодиода 9 и его фотоприемник в виде иммерсионного фотодиода 10 [14], связанные гибкой механической связью с корпусом 2 газовой кюветы элементами юстировки 11 и 12; 14 — система термостабилизации иммерсионных светодиода и фотодиода; внешний электронный блок для пита-



(a)

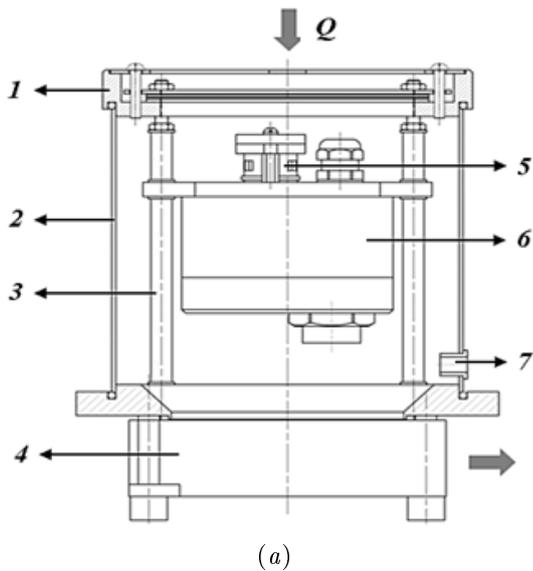


(b)

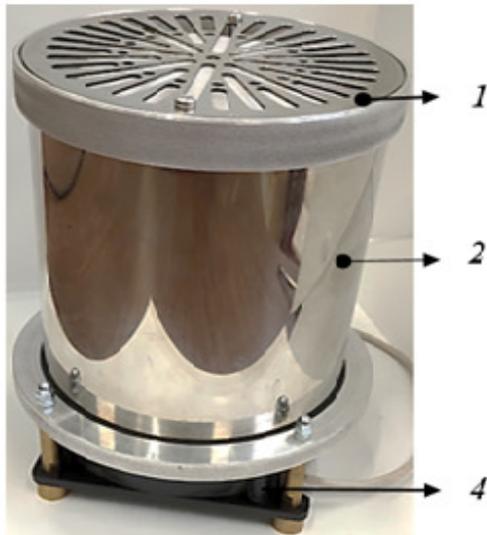
Рисунок 3. Схема (a) и фотография (b) ИК-газоанализатора I: 1 — электронный блок, 2 — сенсор, 3 — внешняя термопара, 4 — разъем, 5 — внутренняя термопара, 6 — вентилятор, 7 — входной аэрозольный фильтр, 8 — выходной аэрозольный фильтр, 9 — электропечь, 10 — защитная сетка, 11 — корпус.

ния, управления, стабилизации температуры и передачи оцифрованных сигналов на удаленный сервер их анализа (на рисунке 5 отсутствует). Корпус газовой кюветы 1 выполнен с внешним теплоизолирующим покрытием 3 пеноплекса и механически состыкован с цилиндрическим каналом электропечи 4 для нагрева и ввода анализируемого газа в газовую кювету 1. Внутри цилиндрического канала электропечи последовательно установлен аэрозольный металлический фильтр 5 и термопара 7 для контроля температуры анализируемой ТВС. Снаружи расположена термопара 6 для анализа ее внешней температуры. В электронном блоке 15 установлены плата управления термопарами хромель-алюмель 6 и 7, побудителем расхода 8 и цилиндрической электропечью 4. Волокнистый аэрозольный металлический фильтр 5 класса H11 изготовлен из меди с эффективностью улавливания частиц более 99.9%.

Светодиод 9 и фотодиод 10 настроены с помощью элементов юстировки 11 и 12 на максимальную величину,



(a)



(b)

Рисунок 4. Принципиальная схема (a) и фотография (b) ИК-газоанализатора с расходом $Q \approx 1.5 \times 10^4 \text{ см}^3/\text{с}$: 1 — входная крышка с аэрозольным НЕРА-фильтром, 2 — цилиндрический корпус диаметром 10 см, 3 — четыре несущих шпильки, 4 — газовая турбина, 5 — сенсор Мірех, 6 — электронный блок, 7 — разъем для подключения внешних коммуникаций, $T = 255\text{--}330 \text{ К}$.

ну выходного сигнала фотодиода 10. Оба полупроводниковых прибора с рабочей длиной волны $\lambda \approx 3.2\text{--}3.6 \text{ мкм}$ оснащены системой термостабилизации 14 на основе элементов Пельтье для поддержания их температуры на заданном уровне от 285 до 300 К [20]. Оптическая длина L и объем газовой кюветы 1 составляют около 0.1 м и $2.8 \times 10^{-6} \text{ м}^3$. В процессе выброса СПГ имеет место понижение температуры облака ТВС и анализируемый поток перед подачей в газовую кювету 1 предварительно нагревается в электропечи 4 с аэрозольным медным фильтром 5. Оптимальный расход $Q \approx 300\text{--}500 \text{ см}^3/\text{с}$.

Калибровка ИК-газоанализаторов проводилась на газовом стенде с использованием смесей заданного со-

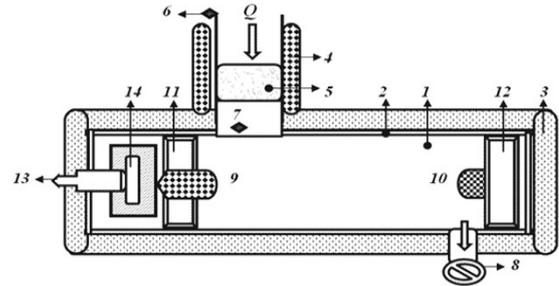


Рисунок 5. Принципиальная схема ИК-газоанализатора на основе иммерсионных диодных оптопар: 1 — измерительная газовая кювета с корпусом 2 и внешним 3 теплоизолирующим покрытием; 4 — цилиндрическая электропечь с аэрозольным металлическим фильтром 5 внутри; 6 и 7 — термомпары для измерения температуры воздушно-углеродных смесей снаружи и внутри ИК-газоанализатора, соответственно; 8 — побудитель расхода Q анализируемой углеродно-воздушной смеси; 9 и 10 — иммерсионные светодиод и фотодиод, соответственно; 11 и 12 — их юстировочные элементы; 13 — разъем соединения внешнего электронного блока (на рисунке отсутствует) для подключения цепей управления, питания и передачи данных; 14 — система термостабилизации иммерсионных светодиода и фотодиода.

става, которые создавались путем однородного перемешивания углеводородных паров с воздухом в винто-гофрированных трубах [14]. При этом использовались алканы (метан, этан, пропан, бутан) высокой чистоты ($\geq 99.95 \text{ \% об.}$). Концентрация метана в промышленном СПГ варьировалась от 93 до 99 % об., а содержание в нем ШФЛУ — от 1 до 7 % об. Величина чистоты определялась из соотношения объемных расходов горючего газа и воздуха с ее периодическим хроматографическим контролем.

Выбросы со скоростью до 400 м/с и облака топливных капель анализировались аэрозольным оптроном, включающим следующие основные элементы (см. рисунок 6): 1 — прямоугольный швеллер из дюрала, 2 — светодиод, 3 — прямоугольное окно для газочапельного потока в зону его оптического анализа, 4 — блок крепления оптрона на мачту, трос или подвеску к беспилотному летательному аппарату, 5 — фотодиод, 6 — электронный блок. Его основные характеристики: напряжение питания — 12 и 24 В, мощность излучения — 5 мВт с длиной волны $\lambda = 0.65, 3.3$ или 3.8 мкм , оптическая длина зоны анализа составляет $L = 0.1\text{--}0.27 \text{ м}$. Аэрозольный оптрон с быстродействием $\tau \leq 0.01 \text{ с}$ позволяет дистанционно измерять динамические значения оптической плотности от 0.01 до 3.5 и поверхностной концентрации капель $S = 1\text{--}300 \text{ м}^2$ в м^3 , а также величины их стандартных отклонений от средних значений с характерным временем флуктуаций около 0.01 с при объемной концентрации капель менее 0.1% об.

Запатентованные [23–26] модификации аэрозольных оптронов с количеством оптических каналов от 1 до 4 оснащены ИК-газоанализаторами на основе сенсоров Мірех или иммерсионных диодных оптопар, а также импакторами капель для их сепарации по размерам и пробоотборниками капель на аналитические НЕРА-фильтры (см. рисунок 2).

Конструкция оптических анализаторов капель и паров, система регистрации и передачи их показаний

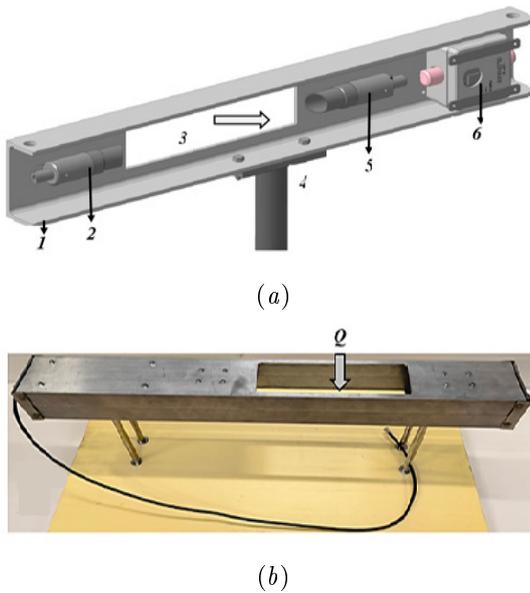


Рисунок 6. (а) — Принципиальная схема одноканального аэрозольного оптрона: 1 — прямоугольный швеллер из дюрала, 2 — светодиод, 3 — прямоугольное окно для газодождевого потока в зону его оптического анализа, 4 — блок крепления оптрона на мачту, трос или подвески к беспилотному летальному аппарату, 5 — фотодиод, 6 — электронный блок; (б) — фотография двухканального оптрона на теплоизолирующей подставке из пенополистирола.

предусматривает возможность опроса и обработки данных более 20 одновременно работающих устройств для мониторинга ТВС объемом от 10^3 до 10^6 м³. Информация от анализаторов непрерывно передается по оптоволоконной линии длиной до 5 000 м с сетевым интерфейсом 100 Мбит Ethernet на сервер. Местонахождение каждого анализатора фиксируется системой позиционирования ГЛОНАСС. Измерительные устройства устанавливаются стационарно на мачтах и/или тросах. Кроме того, разработан комплекс анализа капель и паров ТВС на платформе беспилотного летального аппарата (БПЛА), запатентован [27]. При этом, в случае выброса СПГ время анализа составляет менее 60 с, так как БПЛА не может длительно находиться в облаке с температурой $T < 250$ К.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ, ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 7 приведены измеренные распределения капель $f(d)$ (кривые I, II и III) отпечатков капель керосина ТС-1, мазута Ф5 и астраханской нефти, отобранных на поверхность фильтров из облаков ТВС с характерным временем их образования около двух-трех секунд (см. фотографии 1, 2 и 3 на рисунке 2). Обработка изображений отпечатков капель производилась с использованием комплекса ImageJ [21]. Из анализа данных рисунка 7 следует, что при взрывных выбросах топлив в атмосферу с образованием масштабных облаков ТВС с достаточной для практики точностью распределения капель по размерам можно аппроксимировать логарифмически нормальной функцией с величиной $\sigma \approx 2-2.8$ и количеством мелких капель, существенно большим, чем крупных [8, 9]. Определенные с $\tau < 0.03$ с значения удельной поверхностной кон-

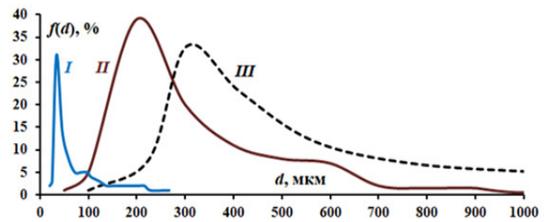


Рисунок 7. Измеренные дифференциальные распределения $f(d)$ капель керосина, мазута Ф5 и астраханской нефти по размерам при $T = 315$ К: кривая I — керосин, $\langle d \rangle = 93$ мкм, $d \approx 20-250$ мкм; II — мазут, $\langle d \rangle = 378$ мкм, $d \approx 50-2\,000$ мкм; III — нефть, $\langle d \rangle = 610$ мкм, $d \approx 100-6\,000$ мкм (см. рисунки 1 и 2).

центрации капель при взрывном выбросе топлив существенно изменялись со временем от (60–80) до (1–5) м² в расчете на м³. При этом их массовая концентрация $M = S\rho_1\langle d^3 \rangle / 6\langle d^2 \rangle$ уменьшалась за время менее одной секунды от (1–2) до (0.05–0.1) кг по мере становления объема облаков, где $\langle d^3 \rangle^{1/3}$ — средний массовый диаметр капель, ρ_1 — их плотность [8, 9]. Скорость газодождевых потоков флуктуировала во времени и составляла, например, на высоте 36 м около 250 м/с через ≈ 0.15 с и (10–15) м/с через ≈ 2.5 с после инициирования ВЭМ (см. фотографию (а) на рисунке 1). Заметного образования тонкодисперсных капель с $d < 10-15$ мкм практически не наблюдалось. Это согласуется с расчетами, согласно которым при скорости $U_1 < 150$ м/с их аэродинамическое дробление неэффективно, поскольку число Вебера меньше критического (< 10). Аналогичный результат был получен при анализе облаков ТВС дизельного топлива и бензина АИ-92.

Известно, что число Онезорге $Oh = \eta / (d\sigma\rho_1)^{0.5}$ позволяет оценивать влияние вязкости жидкости на эффективность ее аэродинамического дробления [8, 9]. Анализ данных на рисунках 2 и 7 показывает, что распыление нефти менее эффективно по сравнению с мазутом при одинаковых условиях, так как их числа Онезорге отличаются более чем в 150 раз. Укажем, что для нефти и мазута соответственно плотность $\rho_1 \approx 965$ и 995 кг/м³, поверхностное натяжение $\sigma \approx 0.06$ и 0.055 Н/м, вязкость $\eta \approx (5-7)$ и 0.036 Па·с при $T \approx 323$ К. Давление насыщенных паров нефти составляет менее 400 Па при 323 К.

Объемный биполярный заряд топливных капель был практически нейтральным, что обусловлено большим удельным электрическим сопротивлением ($> 10^{10}$ Ом·м) и относительно малой диэлектрической проницаемостью (≈ 2) топлив. Заряды капель были значительно меньше зарядов при их ударной и диффузионной зарядке униполярными ионами коронного разряда [8, 9, 20].

Установлено, что система масштабного распыления топлив с одним зарядом по оси симметрии жидкого объема оказалась недостаточно эффективной при создании масштабных облаков объемом от 10^4 до 10^7 м³ с заметной долей тонкодисперсных капель с $d < 15$ мкм для развития поверхности аэрозольной компоненты с $S > 300$ м² в расчете на м³, что согласуется с выводами теории масштабной импульсной фрагментации жидкостей [10].

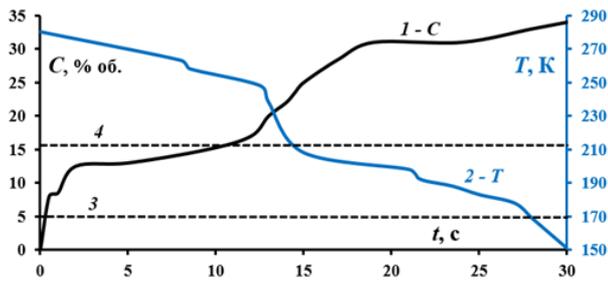


Рисунок 8. Экспериментальные зависимости концентрации углеводородов C и температуры T (кривые 1- C и 2- T соответственно) от времени t распыления СПГ в атмосферу; пунктирные прямые 3 и 4 — нижний и верхний концентрационные пределы взрываемости метана $C = 5$ и 16 % об. соответственно; состав СПГ: ≈ 94.4 метана, 3.96 этана, 1.24 пропана, 0.3 бутана и 0.1 % об. — другие органические и неорганические примеси (см. рисунок 1).

Необходимо отметить, что при выбросе СПГ в атмосферу (см. рисунки 1 и 8) скорость испарения и эффективность аэродинамического дробления криогенных капель, а также давление их насыщенных паров выше по сравнению с аналогичными параметрами капель керосина, мазута, ДТ, нефти, этилового спирта или гептила [6, 13, 14, 28]. Рассчитанное время испарения кипящих капель метана, этана и пропана согласно модели конвективного обмена энергией между криогенной каплей и окружающей парогазовой средой пропорционально квадрату их диаметра и при $d < 500$ мкм составляет менее 1 с как на воздухе, так и в облаке паров метана с давлением 10^5 Па при $T = 293$ К [13, 14, 28]. Процесс испарения является нестационарным и происходит в режиме кипения жидкости с постоянной температурой до ее полного испарения. Использование классической теории диффузионного испарения аэрозолей Максвелла-Ленгмюра не корректно, так как температуры парогазовой среды и кипящих капель существенно различаются [8, 9].

Необходимо отметить, что в облаках ТВС пары керосина, мазута, ДТ и бензина были ненасыщенными и неоднородно распределенными по объему, как и аэрозоль. При этом возникали масштабные и флуктуирующие во времени и по объему локальные зоны ТВС с содержанием паров, превышающим их нижний концентрационный предел воспламенения: $C \approx 0.7$ (керосин ТС-1); 1.4 (мазут Ф5); 2 (ДТ) и 1 % об. (бензин АИ-92).

Проведено сравнение измеренных значений оптической плотности легких алканов и регазифицированного, промышленного СПГ (ШФЛУ до 7 % об.) от величины их концентрации и длины волны излучения светодиодов $\lambda = 0.65$ – 3.8 мкм. Показано, что оптическая плотность регазифицированного СПГ может быть рассчитана по формуле (1) как сумма оптических плотностей газобразного метана и паров ШФЛУ.

Установлено, что при техногенных авариях, связанных с масштабными импульсными выбросами и/или проливами топлив и СПГ, внутри развивающегося облака образуются локальные и воспламеняемые ТВС объемом от 10^3 до 10^5 м³ (см. рисунок 8). Длительность их существования зависит от объема, условий и типа распыляемого топлива, а также от состояния атмосферы и грунта [1–4, 13].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы техногенные истечения топлив в атмосферу с образованием масштабных и оптически плотных облаков ТВС из капель и паров объемом до 10^6 м³. Разработана методика и аппаратура их оптического экспресс-анализа.

Система распыления топлив с зарядом по оси симметрии жидкого объема оказалась недостаточно эффективной при создании масштабных облаков с заметной долей тонкодисперсных капель для развития поверхности аэрозольной компоненты, что согласуется с выводами теории масштабной, импульсной фрагментации жидкостей.

Показана возможность интеграции разработанной быстродействующей сети аэрозольных оптронов и ИК-газоанализаторов с системами контроля промышленной безопасности объектов ТЭК, а также их использования для инженерных расчетов затопленных газонакапельных струй и анализа их эволюции.

Разработанные диагностические блоки были успешно использованы на практике при измерении распределений концентрации и температуры регазифицированного СПГ в газопроводах и масштабных облаках при температуре до 150 К, а также при мониторинге оптически плотных газонакапельных потоков топливных жидкостей. Их характеристики превосходят параметры российских и зарубежных аналогов.

5. БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по Тематическому плану НИЦ “Курчатовский институт”, подтема 11П.1.1. — “Разработка физико-технических основ методов измерения параметров аэрозольных и парогазовых облаков, возникающих при крупномасштабных авариях на объектах ТЭК, для создания экспериментальных образцов систем диагностики аэрозольных облаков” за 2023 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Люгай Д В и Сафонов В С 2018 *Научно-технический сборник. Вести газовой науки* **2(34)** 166–76
2. Сафонов В С 2018 *Научно-технический сборник. Вести газовой науки* **2(34)** 177–90
3. Кедринский В К 2000 *Газодинамика взрыва: эксперимент и модели.* (Новосибирск: СО РАН)
4. Горев В А и Овсянников Д Л 2019 *Пожаровзрывобезопасность. Процессы горения, детонации и взрыва.* **28** 14–21
5. РФ ГОСТ 1999 Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатации электрооборудования. Часть 20. *ГОСТ РФ Р 51330.19-99*
6. Загнитько А В, Зарецкий Н П, Мацуков И Д, Сальников С Е, Пименов В В, Федин Д Ю и Алексеев В И 2023 *Журнал физической химии* **97** 183–8
7. Зуев В Е и Кабанов М В 1987 *Оптика атмосферного аэрозоля* (Ленинград: Гидрометеониздат)
8. Синайский Э Г, Лапица Е А и Зайцев Ю В 2002 *Сепарация многофазных многокомпонентных систем* (Москва: Недра)
9. Райст П 1987 *Аэрозоли, введение в теорию* (Москва: Мир)
10. Стебновский С В 2007 *Физика горения и взрыва* **2** 44 117–28
11. Chan S 1992 *J. of Hazardous Materials.* **30** 195–224

12. Brown T *et al* 1990 *Falcon Series Data Report. 1987 LNG Vapor Barrier Verification Field* (Livermore: Lawrence Livermore National Lab)
13. Загнитько А В, Зарецкий Н П, Меньшиков Л И и Меньшиков П Л 2022 *Оптика атмосферы и океана* **35** 944–7
14. Загнитько А В, Сальников С Е, Пименов В В, Федин Д Ю, Алексеев В И, Мацуков И Д, Вельмакин С М, Зарецкий Н П и Черненко Е В 2022 *Журнал технической физики* **92** 783–88
15. В Мальшев В и Писляков А В 2009 *Журнал аналитической химии* **64** 99–110
16. Maolin Z, Zhanheng Y, Jianping S and Cheng Z 2009 *J. Sensors and Actuators B* **148** 87–92
17. «ИНКРАМ» ООО «НПФ 2013 *Система газоаналитическая СКВА-01, ЕКРМ.411741.001РЭ. Руководство по эксплуатации* (Москва: ООО «НПФ «ИНКРАМ»)
18. «Дельта-С» ООО 2008 *Газоанализаторы серии Сенсис* (Москва, Зеленоград: ООО «Дельта-С»)
19. «Оптосенс» ООО 2017 *Малогобаритный измерительный датчик МИП ВГ/МIREX взрывоопасных газов. Руководство по эксплуатации* (СПб: ООО «Оптосенс»)
20. Загнитько А В, Кириш А А и Стечкина И Б 1988 *Журнал физической химии* **62**(11) 3058–64
21. Broeke J, Perez J and Pascau J 2015 *Image Processing with ImageJ* (Birmingham: Packet Publishing)
22. Загнитько А В, Зарецкий Н П и Мацуков И Д 2019 Инфракрасный анализатор паров сжиженного природного газа *Патент РФ* 191610
23. Загнитько А В и Федин Д Ю 2021 Низкотемпературный инфракрасный анализатор выбросов паров сжиженного природного газа в атмосфере на основе иммерсионных диодных оптопар *Патент РФ* 201017
24. Загнитько А В и Мацуков И Д 2020 Устройство для анализа содержания аэрозолей и газов в атмосферном воздухе *Патент РФ* 196118
25. Загнитько А В 2022 Устройство для анализа содержания аэрозолей и паров углеводородов при выбросе сжиженного природного газа в атмосферу *Патент РФ* 211142
26. Загнитько А В и Сальников С Е 2022 Устройство для анализа содержания тонкодисперсных аэрозолей и паров жидких углеводородов в атмосфере *Патент РФ* 215848
27. Загнитько А В и Мацуков И Д 2022 Низкотемпературный сканирующий анализатор паров сжиженного природного газа в атмосфере *Патент РФ* 210352
28. Ruan Y *и др.* 2017 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **278** 012130

Фронт ударной волны в материалах на основе диоксида кремния

В. П. Ефремов¹ и А. В. Уткин^{1,2}

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

² Институт проблем химической физики РАН, Проспект Академика Семенова, 1, Черноголовка 142432, Россия

E-mail: V.P.Efremov@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 11 октября 2023 г.

Аннотация. Проведены эксперименты с диоксидом кремния во взрывной камере. Нагружение экспериментальных образцов создавали плоские шлифованные алюминиевые ударники, разогнанные взрывом. Измерения массовой скорости проводились в одномерной постановке, что позволило использовать лазерный дифференциальный интерферометр с одной отражающей фольгой. Впервые экспериментально получены уникальные данные в области аномальной сжимаемости диоксида кремния, применимые для конденсированных и полых оптических волокон. Измерена скорость звука в ударно-сжатых образцах диоксида кремния. <https://doi.org/10.33849/2023106>

1. ВВЕДЕНИЕ

Оптические волокна на основе кварцевого стекла, передающие модулированное (содержащее информацию) лазерное излучение, в последние годы широко используются в технике и промышленности. Одной из побудительных причин быстрого развития оптоволокон было их использование в космических спутниках [1, 2]. С учетом значительного совершенствования космической техники и защиты от электромагнитных помех оптические волокна вытеснили другие средства связи с датчиками космических спутников. Для каждой системы, которую мы исследовали, были обнаружены присущие ей критические плотности лазерной энергии. Выше этих значений нарушается работоспособность передающей системы в целом. Скорости распространения результатов воздействия критической плотности энергии лазера на световод определяются параметрами лазера и параметрами световода. Получены экспериментальные данные для обычных и полых оптических волокон [3–9]. Локальное нарушение светопроводности световода приводит к изохорному тепловыделению и к генерации тепловых и ударных волн.

Новым методом создания экстремальных состояний стало использование появившихся полых светлых волокон на основе кварца [8]. Микрофотография повреждения полого волокна RF-2 показана на рисунке 1. Наружный диаметр несущей трубки RF2 составляет 100 мкм, внутренний диаметр несущей трубки — 64 мкм. На микрофотографии показан сохранившийся образец после действия одиночного лазерного импульса длительностью 100 пс на полувысоте. Импульсы излучаются лазером Nd:YAG, объединенная последовательность нескольких коротких импульсов имеет период 13 нс.

На рисунке 1 видно, что поглощение света вызывает наиболее распространенное повреждение волокнистых материалов (SiO_2) тепловыми волнами и ударными волнами. Повреждение несущей трубки и отражающих капилляров может быть использовано для выявления процессов в кварце [1, 2]. Как видно из результатов, опубликованных в [8] и показанных на рисунке 1 в данной работе, толстая несущая трубка и небольшое отверстие для света могут полностью локализовать разрушающий эффект выделения лазерной энергии внутри несущей трубки.

Описанные выше результаты демонстрируют возможные физические источники генерации ударной волны в материалах твердотельных и полых оптических волокон при интенсивном лазерном облучении. Обнаружено разрушение в полых перспективных оптических волокнах под воздействием интенсивного импульса излучения.

Зона поглощения может быть связана с расщеплением молекулы SiO_2 при нагревании [10]. Зона энерговыделения может сопровождать фронт волны аномальной сжимаемости, как в [11]. Химически и физически индуцированное повреждение в прозрачных диэлектриках представляет собой довольно сложное физическое явление. Эти явления определяются множеством параметров (интенсивностью лазера, длительностью импульса, энергией фотона и шириной запрещенной зоны). Ход повреждения лазерным излучением от инициации (потери прозрачности) до разрушения материала определяется динамикой поглощения энергии и свойствами материала. Заметную роль среди прозрачных диэлектриков играет диоксид кремния. В частности, диоксид кремния является одной из рабочих сред для мощных волоконно-оптических лазеров. Однако свойства диоксида кремния трудны для описания. Например, высокая температура плавления силикатов является серьезной проблемой для получения расплавов при повышенном давлении. Имеющиеся в литературе данные были получены либо для стекол при высоком давлении, либо для жидкостей при низком давлении. Кроме того, довольно сложны свойства диоксида кремния при средних давлениях и температурах, где диоксид кремния является нелинейно упругим материалом и термически активируемое уплотнение приводит к необратимой трансформации структуры стекла.

Ранее в работе [3] была изучена динамика лазерного разрушения оптических волокон. Были обнаружены два волновых профиля ударной волны. Эти исследования проводились с использованием скоростной камеры. По завершении процесса лазерного разрушения изучался характер разрушения сохранившихся фрагментов с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Для прогнозирования характера распространения ударных волн и вызванного ими разрушения волокон необходимы экспериментальные данные об ударно-волновых свойствах материала. С этой целью в данной

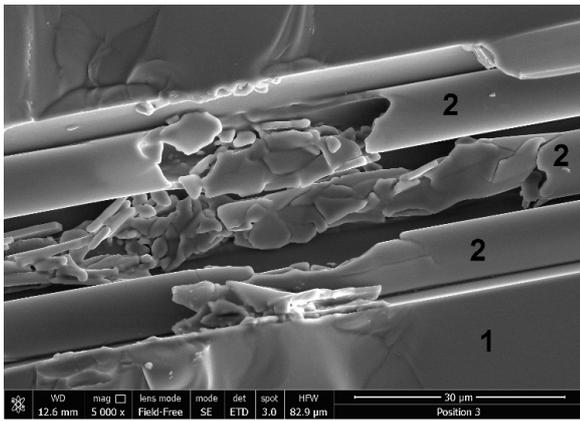


Рисунок 1. Микрофотография повреждений в полом волокне RF-2; 1 — несущая трубка, 2 — повреждение отражающих капилляров.

работе исследуется ударная сжимаемость кварцевого стекла, используемого в оптических волокнах.

Ударно-волновые свойства сплошных световых волокон были исследованы в Институте проблем химической физики РАН, внутреннее повреждение в полых и конденсированных световых волокнах были изучены в Объединенном институте высоких температур РАН. Тестируемые мишени были изготовлены в Научном Центре волоконной оптики им. Е.М. Дианова Российской академии наук (ИЦВО РАН).

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нижеследующее описание относится только к твердотельным оптическим волокнам. Из-за трудностей наблюдения за динамикой процессов в промышленных волокнах диаметром около 100 мкм, ударно-волновые свойства исследовались на образцах диаметром 14 мм, который были вырезаны из стеклянной цилиндрической заготовки, используемой для вытяжки оптических волокон (рисунок 2(б)).

Оптические волокна, использованные в экспериментах, имели нижеследующий химический состав. В оптическое волокно 741 входят: опорная трубка из чистого кварцевого стекла F300 производства концерна Heraeus; сердцевина оптического волокна, представляющая собой чистый SiO₂, легированный GeO₂ в количестве около 4 мольных % GeO₂. Кроме того, сердцевина была дополнительно легирована фтором с целью уменьшения разницы между показателями преломления сердцевины и оболочки в количестве 0.5 массового % или атомарного % (они примерно равны). В результате разницы показателей преломления (n) в световоде Δ_n должна была быть около 0.006, но из-за добавления фтора она стала 0.002.

Схема экспериментов по исследованию ударно-волновых свойств образцов приведена на рисунке 2(а). Ударные волны создавались при соударении алюминиевой пластины (ударника), разогнанной продуктами взрыва флегматизированного гексогена до скорости W , равной 1.13 км/с. Амплитуда волн, входящих в образец, варьировалась изменением материала экрана. Скорость поверхности раздела кварц-вода определялась при по-

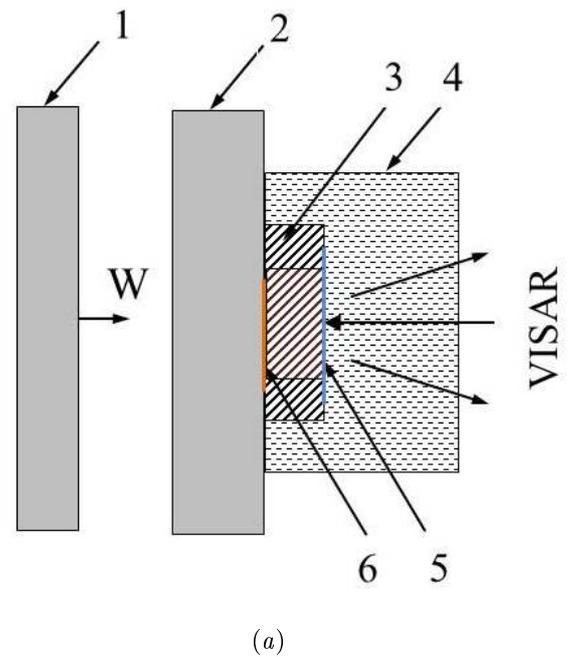


Рисунок 2. (а) Схема эксперимента (слева), алюминиевая пластина-ударник (1), плоский экран (2), образец (3), вода (4), алюминиевая фольга (5), поляризационный датчик (6). (б) — фото образца с диаметром наружной кварцевой несущей трубки 12 мм, внутреннего сердечника — 4 мм.

мощи многоканального интерферометра VISAR. Также были проведены эксперименты, в которых разгрузка образца происходила в воздух.

На рисунке 3 в координатах давление P — массовая скорость u показана диаграмма состояний, реализующихся при ударно-волновом воздействии. При построении ударных адиабат использовалась линейная зависимость скорости ударной волны D от массовой скорости u : $D = A + Bu$, где A и B — коэффициенты ударной адиабаты [12]. Давление на адиабате Гюгонио ударника рассчитывалась по формуле:

$$P = \rho_0[A + B(W - u)] \cdot (W - u),$$

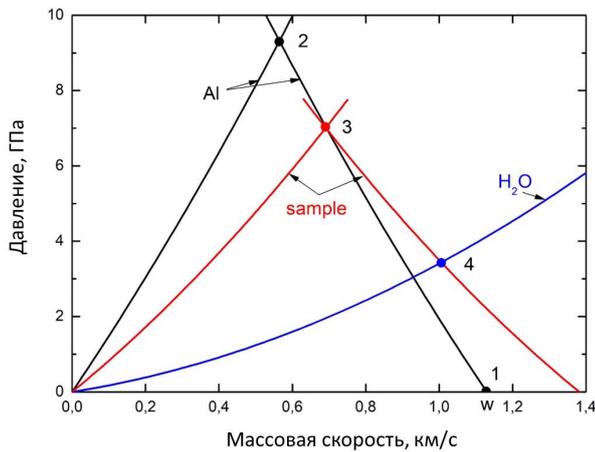


Рисунок 3. $P - u$ диаграмма. Алюминиевый ударник, алюминиевый экран, образец (плотность 2.2 г/см^3). 0-2 — адиабата Гюгонио Al, 1-2 — адиабата Гюгонио Al, 2-3 — снижение давления в алюминиевом экране, 0-3 — адиабата Гюгонио кварца, 0-4 — адиабата Гюгонио воды, 3-4 — снижение давления в кварце.

где W — скорость ударника. Уравнение Гюгонио для экрана рассчитывалось по формуле:

$$P = \rho_0 u (A + B \cdot u),$$

Точка 1 соответствует скорости алюминиевого ударника ($W = 1.13 \text{ км/с}$). При соударении ударника с экраном (Al) реализуется состояние, соответствующее точке 2 ($u = 0.57 \text{ км/с}$, $P = 9.3 \text{ ГПа}$). После того, как ударная волна в экране достигает границы с образцом, в экран отражается волна разрежения, а в кварце формируется ударная волна (точка 3, $u = 0.68 \text{ км/с}$, $P = 7.3 \text{ ГПа}$). Предполагается, что разгрузка алюминиевого экрана происходит по кривой 2-3, совпадающей с зеркальным отражением адиабаты Гюгонио относительно точки 2. После прохождения образца ударная волна выходит на границу раздела образец-вода. В результате распада разрыва реализуется состояние, соответствующее точке 4 ($u = 1.00 \text{ км/с}$, $P = 3.5 \text{ ГПа}$) на рисунке 3. При этом, в образец отражается волна разрежения (линия 3-4), а в воде формируется ударная волна (линия 0-4).

3. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ЗВУКА И ДАВЛЕНИЯ ОТ МАССОВОЙ СКОРОСТИ В ОБЛАСТИ АНОМАЛЬНОЙ СЖИМАЕМОСТИ КВАРЦА

В исследуемой области давления деформация кварца является упругой, поскольку его динамический предел текучести равен 9.8 ГПа . Необходимо, однако, учитывать, что ниже 4 ГПа в кварце наблюдается аномальная сжимаемость, в результате чего волны сжатия являются изоэнтропическими, а волны разрежения ударными. Это может внести определенные поправки в расчете величин давления и массовой скорости по схеме, представленной на рисунке 3. Кроме того, аномальная сжимаемость при низких давлениях приводит к формированию двухволновой структуры импульса сжатия.

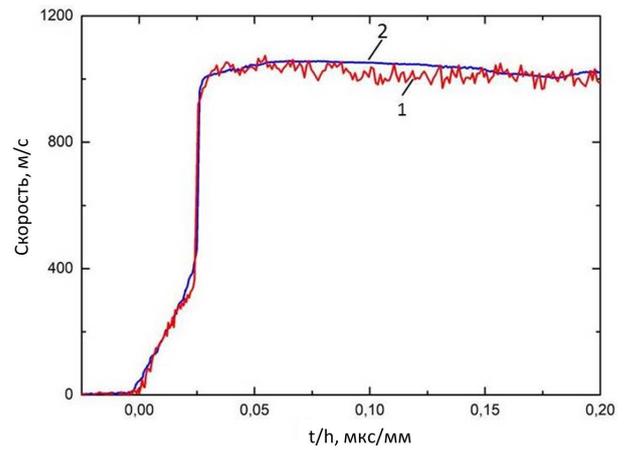


Рисунок 4. Скорость на границе плавный кварц-вода. Алюминиевый ударник $h = 7 \text{ мм}$, $W = 1.13 \text{ км/с}$; алюминиевый экран $h = 4 \text{ мм}$; образец 2 мм (1 — красная линия) и 4 мм (2 — синяя линия).

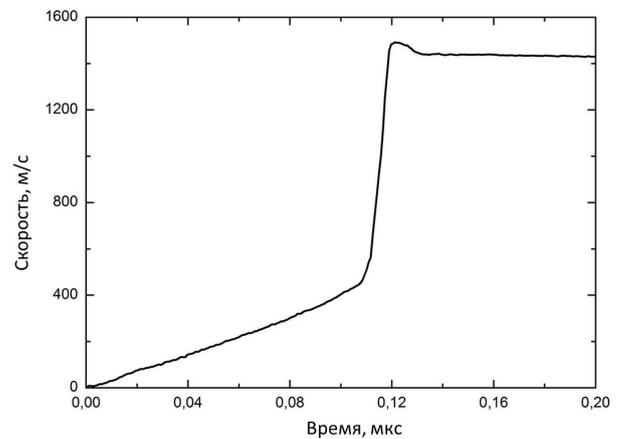


Рисунок 5. Профиль скорости свободной поверхности. Условия эксперимента совпадают с приведенными на рисунке 3: толщина ударника $h = 7 \text{ мм}$, $W = 1.13 \text{ км/с}$, толщина экрана $h = 4 \text{ мм}$, толщина образца 4 мм .

Для определения влияния аномальной сжимаемости кварца на расчет давления при импульсном воздействии необходимо предварительно найти зависимость скорости звука от массовой скорости u . Наиболее легко это сделать в простой волне сжатия. Именно такая ситуация была реализована в проведенных экспериментах, что доказывают опыты с двумя различными толщинами образца, 2 и 4 мм при одинаковых условиях нагружения. Полученные профили скорости на границе с водой приведены на рисунке 4 в координатах $W - t/h$, где h — толщина образца. Хорошее совпадение зависимостей $W(t/h)$ является следствием того факта, что течение реализуется в области автомодельного течения в простой волне сжатия.

На рисунке 4 отчетливо видно формирование двухволновой конфигурации. Вторая волна является ударной с резким скачком скорости во фронте. Тогда как первая, соответствующая области аномальной сжимаемости, является изоэнтропической. Поэтому вместо ударного скачка наблюдается плавный рост массовой скорости, что обусловлено уменьшением скорости звука

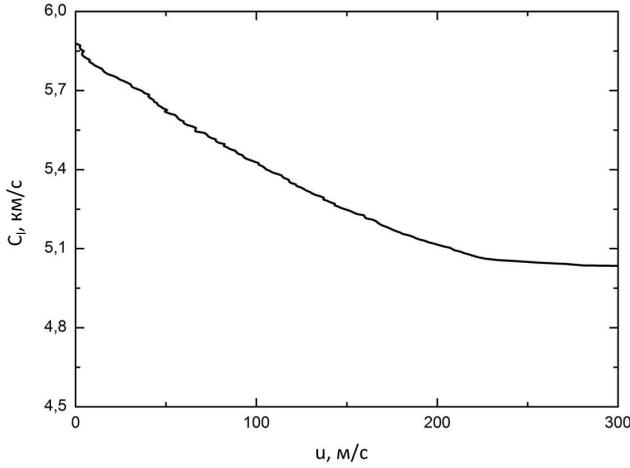


Рисунок 6. Зависимость скорости звука от массовой скорости в области аномальной сжимаемости.

с ростом давления. Условие, что течение в волне сжатия автомодельно, позволяет найти характер этой зависимости. С этой целью были проведены эксперименты по регистрации скорости свободной поверхности, результаты которых представлены на рисунке 5. Лагранжева скорость звука c_l определяется непосредственно по профилю зависимости скорости свободной поверхности W от времени по формуле: $c_l = h/(t_0 + t)$, где t_0 — время движения головы волны сжатия по образцу, t — временной интервал, отсчитываемый от момента выхода первой волны на свободную поверхность образца. $c_l = h/t_0$ — скорость звука при нулевом давлении, которая была измерена в эксперименте с помощью поляризационного датчика, регистрирующего момент входа ударной волны в образец.

При анализе профиля скорости свободной поверхности $W(t)$ используется эмпирический закон удвоения скорости: $W(t) = 2u(t)$, где u — массовая скорость. При наличии водяного окна, установить столь простую связь между зарегистрированным профилем скорости W (рисунок 4) и массовой скоростью невозможно. По этой причине и был проведен опыт со свободной поверхностью. Рассчитанная таким образом скорость звука от u показана на рисунке 6.

В простой волне сжатия соотношение между массовой скоростью и давлением имеет вид:

$$dP = \rho_0 c_l(u) du. \quad (1)$$

Поскольку зависимость $c_l(u)$ определена (рисунок 6), интегрирование соотношения (1) дает возможность найти изэнтропу сжатия в области аномальной сжимаемости. Результаты расчета представлены на рисунке 7 сплошной линией. Полученные параметры ударного сжатия (точка 3') заметно, примерно на 0.3 ГПа, превышают расчеты без учета аномальной сжимаемости (точка 3).

Пунктирная линия на рисунке 7 показывает аналогичную зависимость, предложенную авторами [13] и аппроксимированную полиномом четвертой степени:

$$P = 13.17u - 7.361u^2 + 9.947u^3 - 4.163u^4, \quad (2)$$

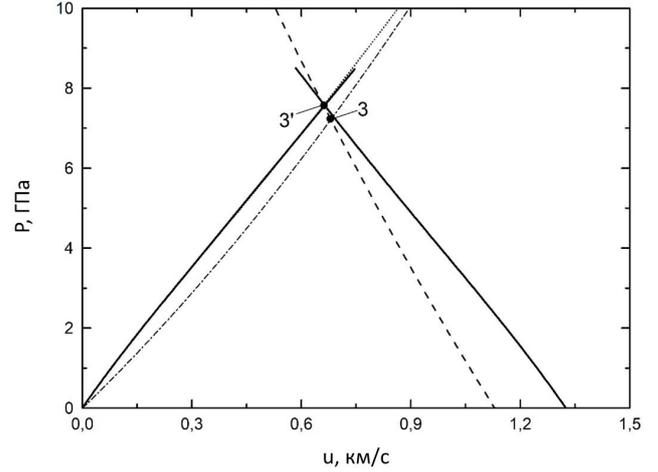


Рисунок 7. $P - u$ диаграмма с учетом аномальной сжимаемости кварца. Сплошная линия — расчет с учетом аномальной сжимаемости; пунктирная линия — [13]; штриховая линия — ударная адиабата A1; штрихпунктирная линия — [12]; 3 — расчет без учета аномальной сжимаемости; 3' — учет аномальной сжимаемости.

где размерностями P и u являются ГПа и км/с соответственно. Полученные зависимости совпадают в пределах экспериментальной ошибки. Аномальная сжимаемость плавленого кварца наблюдается при давлении ниже 4 ГПа. При увеличении давления вплоть до динамического предела текучести (9.8 ГПа) будут реализованы состояния, лежащие на упругой ветви адиабаты Южно кварца, и соответствующие нормальной сжимаемости. Эти состояния достаточно хорошо описываются как проведенным расчетом, так и соотношением (2). Штрихпунктирной линией на рисунке 7 показана также ударная адиабата, предложенная в [12] для аппроксимации экспериментальных данных в области пластической деформации кварца, которая использована для определения давления ударного сжатия в кварце на рисунке 3.

Отметим, что в течение всего времени регистрации волновых процессов течение в образце было одномерным. Действительно, изученные образцы плавленого кварца имели радиус 6 мм и толщину 2–4 мм. Соответственно, время прихода боковой волны разрежения в центральную область ≈ 1 мкс, что ограничивает время, в течение которого наблюдаемое течение является одномерным.

Как уже отмечалось, на рисунках 4, 5 показаны профили скорости в центральной части стекловолокна, полученные в ударно-волновых экспериментах. Интересно сравнить эти результаты с аналогичными данными для плоских образцов плавленого кварца. На рисунке 8 зависимость 1 соответствует скорости свободной поверхности в центральной части стекловолокна, график 2 получен в экспериментах с пластинкой чистого плавленого кварца. Видно, что имеется хорошее совпадение полученных зависимостей скорости от времени. Расхождение фронтов ударной волны за областью аномальной сжимаемости обусловлено различной толщиной образцов.

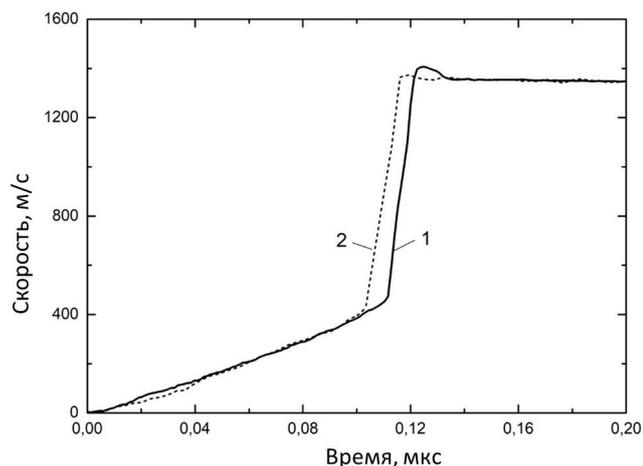


Рисунок 8. Профиль скорости свободной поверхности. Условия эксперимента совпадают с показанными на рисунке 3: алюминиевый ударник $h = 7$ мм, $W = 1.13$ км/с, алюминиевый экран $h = 4$ мм, толщина образца 4 мм. 1 — сердцевина стеклопластикового волокна, толщина образца 4,05 мм; 2 — кварцевая пластинка, толщина образца 3,85 мм.

4. ВЫВОДЫ

Впервые было проведено экспериментальное исследование распространения фронта ударной волны в материалах сердцевины оптических волокон во взрывных экспериментах. Была подтверждена двухволновая структура импульса сжатия. В материалах оптических волокон за фронтом ударной волны была обнаружена аномальная сжимаемость. В этой области снижение скорости звука составило около одного км/с.

Уникальность исследования заключается в экспериментальном обнаружении уменьшения скорости звука с 5,8 до 4,5 км/с в ударно-сжатой среде по мере увеличения массовой скорости до 300 км/с.

Научная новизна работы заключается в интерпретации всего процесса в единых $P - u$ диаграммах, с учетом аномальной сжимаемости кварца, что приводит к увеличению давления примерно на 0,3 ГПа (рисунок 7).

Понимание свойств предлагаемых инновационных материалов открывает возможности для совершенство-

вания всех космических разработок и уменьшения массы спутников.

БЛАГОДАРНОСТИ

Эта работа велась на протяжении ряда лет. Авторы особенно признательны Буфетову И.А. за его ранние работы и за интересные и плодотворные дискуссии. Авторы благодарны Семенову С.Л. за поддержку этих исследований. А также хотим поблагодарить за общую помощь Вальяно Г.Е., Фролова А.А., Обручкову Л.Р., сотрудников Объединенного института высоких температур РАН. Кроме того, хотим поблагодарить Колядина А.Н., сотрудника ИЦВО РАН, за подготовку образцов диоксида кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shimodaira K, Matsuoka T, Miyaji Y, Murata K, Koyama Y and Shimizu M 1983 *Acta Astronaut.* **10**(5-6) 429–436
2. Girard S *et al* 2018 *J. Optic.* **20**(9) 093001
3. Dianov E, Fortov V, Bufetov I, Efremov V, Frolov A, Schelev M and Lozovoi V 2006 *J. Exp. Theo. Phys. Lett.* **83**(2) 75–78
4. Efremov V, Frolov A, Dianov E, Bufetov I and Fortov V 2014 *Archives of Metallurgy and Materials* **59**(4) 1599–1603
5. Efremov V, Fortov V and Frolov A 2015 Damage of silica-based optical fibers in laser-supported detonation *Journal of Physics: XXX International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter* vol 653 ed Fortov V E *et al* (Moscow: JIHT RAS) p 012013
6. Efremov V and Utkin A 2018 *Advanced Materials and Technologies* **3** 17–21
7. Efremov V and Kiverin A 2020 *Acta Astronaut.* **176** 662–665
8. Bufetov I, Kolyadin A, Kosolapov A, Efremov V and Fortov V 2019 *Optics Express* **27**(13) 18296–18310
9. Efremov V and Kiverin A 2021 *Acta Astronaut.* **181** 655–659
10. Kazenas E and Tsvetkov J 1997 *The evaporation of oxides* (Moscow: Nauka)
11. Kanel G, Razorenov S, Utkin A and Fortov V 1996 *Shock-Wave Phenomena in Condensed Media* (Moscow: Yanus-K)
12. Marsh S (ed) 1980 *LASL Shock Hugoniot Data* (Berkeley: Univ. of California Press)
13. Barker L and Hollenbach R 1970 *J. Appl. Phys.* **41** 4208

Проблема несоответствия вириального и термодинамического методов расчета давления однокомпонентной плазмы при использовании периодических граничных условий

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

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

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

E-mail: demyanov.gs@phystech.edu

Статья поступила в редакцию 30 июля 2023 г.

Аннотация. В данной работе мы рассматриваем два способа расчета давления однокомпонентной плазмы. Первый метод основан на дифференцировании свободной энергии по объему. Второй метод использует связь вириала системы с давлением, позволяя рассчитать вириальное давление. Эти методы дают одинаковый результат в случае, когда частицы в моделировании взаимодействуют по закону Кулона. Однако часто в моделировании плазмы используется потенциал Эвальда, который учитывает дальнедействующие эффекты в плазме. При учете этих эффектов наблюдаются значительные отличия между методами расчета давления. Более того, стремление к термодинамическому пределу вириального давления не наблюдается. Такое поведение связано с явной зависимостью потенциала Эвальда от размера расчетной ячейки, что не учитывается в вириальном давлении при вычислении градиента потенциала. <https://doi.org/10.33849/2023107>

1. ВВЕДЕНИЕ

Однокомпонентная плазма (ОКП) является хорошо изученной моделью плазмы, имеющей применение в астрофизике [1]. ОКП определяют как систему точечных ионов, погруженных в однородный нейтрализующий фон. ОКП является неплохим приближением двухкомпонентной плазмы, когда ионы можно считать классическими частицами, а электроны — полностью вырожденными. Термодинамика системы (ионов) зависит только от одного параметра неидеальности Γ . Было строго доказано [2, 3], что данная модель является устойчивой; помимо этого, обеспечивается существование термодинамического предела как в микроканоническом, так и в каноническом ансамблях [2]. Таким образом, эту систему можно исследовать численными методами с помощью моделирования Монте-Карло (МК), а также молекулярной динамики (МД) для получения термодинамических свойств в термодинамическом пределе.

Первое численное моделирование ОКП при наличии периодических граничных условий (ПГУ) было представлено в 1966 году Брашем, Сахлиным и Теллером [4]. При этом применялся метод суммирования Эвальда [5, 6], который с использованием ПГУ позволяет при моделировании учесть дальнедействующие эффекты в плазме. Этот метод представляет энергию ОКП, E , в виде суммы взаимодействий только между частицами в основной ячейке с некоторым эффективным анизотропным короткодействующим потенциалом Эвальда. Таким образом, энергия ОКП рассчитывается усреднением энергий для различных равновесных конфигураций в моделировании методами МК или МД.

Помимо энергии ОКП, требуется также знать ее уравнение состояния. Для этого необходимо рассчитать давление ОКП. Выражение для давления может быть найдено с помощью дифференцирования свободной энергии (или конфигурационного интеграла) по объему. Такое давление мы будем называть *термодинамическим давлением*. В результате взятия производной,

давление оказывается напрямую связано с потенциальной энергией системы (11).

Такая же связь была получена в классических работах (см. уравнение (16) в [4] или первую строчку уравнения (9) в [6]), исходя из других соображений. Для этого давление выводится через его связь с вириалом системы. Такую связь мы будем называть *вириальный метод расчета давления* или просто *вириальное давление*. Вириал определяется градиентом потенциала взаимодействия. Для кулоновского потенциала (т.е. без учета ПГУ) вириальное давление оказывается связано с полной потенциальной энергией так же, как и термодинамическое давление (11). В результате можно получить простое соотношение, которое связывает полное давление ОКП с ее потенциальной энергией.

Стоит упомянуть, что полученное в этих работах давление ведет себя нетривиальным образом в зависимости от параметра неидеальности. Уже при $\Gamma = 5$ давление ОКП становится отрицательным, несмотря на формально доказанную термодинамическую устойчивость этой системы. При дальнейшем увеличении параметра $\Gamma \geq 5$ давление ОКП также убывает. Более того, в этой области не выполняется условие термодинамической устойчивости системы, то есть производная $(\partial P/\partial V)_T$ является положительной величиной. Здесь P, V и T — давление, объем и температура ОКП, соответственно. Оказывается [7–9], что такое поведение термодинамики системы обусловлено несжимаемостью однородного фона в ОКП, так как в модели рассматривается только термодинамика ионов. Если включить в свободную энергию вклад от вырожденных электронов (например, рассматривая электроны как идеальный Ферми-газ), то полное давление системы ионы+электроны становится положительным, и условие термодинамической устойчивости выполняется.

Такой подход критиковался в работе [10]. Авторы этой работы высказывают гипотезу, что, исходя из кинетической теории, давление ОКП должно быть положительным, несмотря на отсутствие сжимаемости фона.

Авторы предлагают рассматривать ОКП со “свободными граничными условиями, принимая во внимание все эффекты, обусловленные наличием этой границы”, и пользоваться вириальным определением давления. В результате была получена положительная убывающая с ростом Γ зависимость давления от параметра неидеальности. Однако, в работе не исследовалась зависимость от числа частиц (расчет проведен при $N = 256$), которая может приводить к значительному изменению давления (см. рисунок 1). С теоретической точки зрения, термодинамический предел давления, рассчитанный методом статьи [10], рассматривался в работе [11].

В упомянутом выше вириальном давлении в качестве потенциала взаимодействия рассматривается потенциал Кулона. Однако, часто в моделировании используется потенциал Эвальда. В отличие от кулоновского потенциала, для потенциала Эвальда вириал и вириальное давление не сводятся к потенциальной энергии. Тогда возникает следующий вопрос: возникнут ли отличия в вириальном давлении при использовании вириала в случае потенциала Эвальда, который фактически используется в моделировании?

Таким образом, данная работа посвящена исследованию влияния ПГУ, которые учтены в потенциале Эвальда, на вириал, а также на вириальное давление ОКП. В разделе 2 рассматривается потенциал Эвальда, а также усредненный по углам потенциал Эвальда для ОКП. В разделе 3 рассматриваются два метода определения давления: через производную свободной энергии и через вириал. Далее в разделе 4 описывается метод моделирования, используемый в данной работе. В разделе 5 обсуждаются полученные результаты и различия между методами расчета давления. Наконец, в разделе 6 мы приводим заключение данной работы.

2. ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Мы рассматриваем кубическую ячейку объемом $V = L^3$, в которой содержится N точечных частиц положительного заряда Ze , где $Z > 0$ — зарядовое число и $e > 0$ — заряд электрона. Каждая i -я частица находится в точке \mathbf{r}_i . В ячейке также присутствует однородный фоновый заряд отрицательного знака, с помощью которого достигается электронейтральность ячейки. Такая система называется далее однокомпонентной плазмой (ОКП).

Данная кубическая ячейка взаимодействует с термостатом температуры T . Для описания термодинамики в работе используется канонический NVT -ансамбль. Термодинамика ОКП зависит только от безразмерного параметра неидеальности $\Gamma = (Ze)^2/(k_B Ta)$. Здесь k_B обозначает постоянную Больцмана и $a = (3V/(4\pi N))^{1/3}$ — среднее межчастичное расстояние. В дальнейшем все длины записаны в единицах a , если не сказано иное.

Мы накладываем на ячейку периодические граничные условия (ПГУ) так, что каждая i -я частица имеет бесконечное число изображений в точках $\mathbf{r}_i + \mathbf{n}L$, где $\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3$ — вектор, компоненты которого состоят из целых чисел. Решение уравнения Пуассона при ПГУ с использованием техники суммирования Эвальда приводит к следующему уравнению для безразмерной потенциальной энергии [4], $U \equiv E/(k_B T)$:

$$U^{\text{Ew}}(\Gamma) = U_0(\Gamma) + \frac{\Gamma}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N v(\mathbf{r}_{ij}), \quad (1)$$

где

$$v(\mathbf{r}) = v_1(r) + v_2(\mathbf{r}) \quad (2)$$

представляет собой потенциал Эвальда, который состоит из сферически-симметричной:

$$Lv_1(r) = \frac{\text{erfc}(\sqrt{\pi}r/L)}{r/L} - 1, \quad (3)$$

и анизотропной части:

$$Lv_2(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \left[\frac{\text{erfc}(\sqrt{\pi}|\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|} + \frac{e^{-\pi n^2}}{\pi n^2} \cos(2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/L) \right]. \quad (4)$$

Здесь $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $n = |\mathbf{n}| = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$, $r = |\mathbf{r}|$. Суммирование $\sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}}$ означает, что слагаемое $\mathbf{n} = (0, 0, 0) \equiv \mathbf{0}$ исключено из суммирования. Постоянный вклад, ответственный за энергию взаимодействия частицы со своими изображениями, равен:

$$U_0 = \frac{N}{2} \lim_{r \rightarrow 0} \left[v(\mathbf{r}) - \frac{1}{r} \right] = -N^{2/3} \Gamma M_{sc}, \quad (5)$$

где $M_{sc} = 0.880059442$ — постоянная Маделунга простой кубической (ПК) решетки.

Несмотря на то, что данный потенциал использовался в широком круге работ по моделированию ОКП [4, 6, 9, 12–15], он требует достаточно больших вычислительных мощностей. Это обстоятельство ограничивает возможное число частиц, которое удается включить в моделирование [16, 17]. Более того, потенциал Эвальда является анизотропным, в то время как плазма представляет собой разупорядоченную изотропную систему.

В 2003 году Е. Якуб и К. Ронки предложили усреднить потенциал Эвальда для двухкомпонентной плазмы (ДКП) по направлениям [18], получив усредненный по углам потенциал Эвальда (УУПЭ). В своей дальнейшей работе [19] эти авторы рассмотрели аналогичный подход для ОКП; однако УУПЭ в этом случае получен не был, а финальное выражение для энергии оказалось неверным.

В 2022 году авторы данной работы привели систематический вывод УУПЭ в случае ДКП и ОКП [20, 21]. Этот подход показал свою эффективность при расчете энергии ОКП в термодинамическом пределе, позволив увеличить размер системы до миллиона частиц [20].

Далее воспользуемся идеей Якуба и Ронки [18] и усредним этот потенциал по всем направлениям для того, чтобы получить энергию ОКП [20]:

$$U^{\text{AAEP}}(\Gamma) = -\frac{3}{20} N^{2/3} \Gamma (N + 5) + \frac{\Gamma}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_{s,i}} v^a(r), \quad (6)$$

выраженную через УУПЭ, который сдвинут по энергии для обеспечения нулевого значения потенциала при $r = r_m$:

$$v^a(r) = \frac{1}{r} \times \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_m} \right) \left[\left(\frac{r}{r_m} \right)^2 - 3 \right] \right\}, r < r_m, \quad (7)$$

так что $v^a(r) = 0$ при $r \geq r_m$, где $r_m = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} L = N^{1/3}$. Суммирование по индексу j в формуле (6) производится по всем соседям иона i внутри сферы радиуса r_m ; полное количество ионов в этой сфере составляет $N_{s,i}$. Также при вычислении суммы в (6) используются ближайшие к иону i изображения ионов, находящихся в ячейке моделирования (соглашение о минимальном изображении [4, раздел III]).

На малых расстояниях УУПЭ ведет себя как потенциал Кулона. В точке $r = r_m$ потенциал и его производная обращаются в ноль. Процедура расчета с помощью УУПЭ аналогична той, что используется в традиционном моделировании с короткодействующими потенциалами некоторого радиуса действия, равного r_m в случае УУПЭ. Вывод УУПЭ, а также детали процедуры расчета потенциальной энергии с помощью УУПЭ, можно найти в работах [18, 20–22].

3. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ДАВЛЕНИЯ

3.1. Термодинамическое давление

В данном подразделе 3.1 все длины измеряются в обычных единицах.

Термодинамическое давление может быть получено дифференцированием свободной энергии $F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln Q + k_B T \ln(\Lambda^{3N} N!)$ по объему:

$$\frac{P_F}{k_B T} = - \left(\frac{\partial F / (k_B T)}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T, \quad (8)$$

где Q — конфигурационный интеграл:

$$Q = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp(-U), \quad (9)$$

Z — статистическая сумма и $\Lambda = \Lambda(T) = \sqrt{2\pi\hbar^2 / (mk_B T)}$ — тепловая длина волны де Бройля, m — масса иона и \hbar — приведенная постоянная Планка.

Чтобы вычислить производную конфигурационного интеграла по объему в уравнении (8), мы масштабируем длину расчетной ячейки в α раз следующим образом:

$$L = \alpha L_0, V = \alpha^3 V_0, \mathbf{r}_{ij} = \alpha \mathbf{r}_{ij,0}, dV = 3V_0 \alpha^2 d\alpha, \quad (10)$$

где $V_0 = L_0^3$ — некоторый начальный объем. Таким образом, производная Q по объему заменяется на производную по параметру α :

$$\begin{aligned} \frac{P_F V}{N k_B T} &= \frac{V}{N} \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T = \\ &= \frac{V}{N} \frac{1}{3V_0 \alpha^2 Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \alpha} \right)_T \Big|_{\alpha=1} = 1 + \frac{\langle U \rangle}{3N}, \end{aligned} \quad (11)$$

где под символом $\langle (\dots) \rangle$ понимается среднее по NVT -ансамблю:

$$\langle (\dots) \rangle = \frac{1}{Q} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N (\dots) \exp(-U). \quad (12)$$

Формула (11) была получена в предположении, что потенциальная энергия системы с объемом V_0 в α раз больше, чем для системы с объемом $V = \alpha^3 V_0$:

$$\begin{aligned} U(\alpha \mathbf{r}_{1,0}, \dots, \alpha \mathbf{r}_{N,0}) \Big|_{V=\alpha^3 V_0} &= \\ &= \frac{1}{\alpha} U(\mathbf{r}_{1,0}, \dots, \mathbf{r}_{N,0}) \Big|_{V=V_0}. \end{aligned} \quad (13)$$

Это условие выполнено для потенциальной энергии ОКП, выраженной через потенциал Эвальда (1) и УУПЭ (6). Также, это условие выполнено для потенциальной энергии системы, частицы которой взаимодействуют с потенциалом однородной функции степени -1 (например, кулоновским потенциалом).

3.2. Виральное давление

Однако, существует также и другой способ расчета давления классической системы, который широко используется при моделировании методом классической молекулярной динамики. Для этого необходимо рассчитать вириал системы. Согласно [23] (см. раздел 2.4), для классической системы вириальное давление P_W (или величина $P_W V / (N k_B T)$) связано с вириалом системы, W , следующим образом:

$$\frac{P_W V}{N k_B T} = 1 + \frac{\langle W \rangle_\tau}{N}, \quad (14)$$

где под $\langle (\dots) \rangle_\tau$ понимается усреднение по времени. Вириал, W , определяется следующей формулой (см. формулу (2.59) в [23]):

$$W = \frac{\Gamma}{3} \sum_i^N \sum_{i < j}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} = -\frac{\Gamma}{3} \sum_i^N \sum_{i < j}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{ij}} v(\mathbf{r}_{ij}), \quad (15)$$

где $v(\mathbf{r})$ — потенциал взаимодействия и $\mathbf{f}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_{ij}} v(\mathbf{r}_{ij})$ означает силу, действующую на i -ю частицу со стороны j -ой частицы. Если потенциал взаимодействия является сферически симметричной функцией, то вириал принимает следующий вид:

$$W = -\frac{\Gamma}{3} \sum_i^N \sum_{i < j}^N w(r_{ij}), \quad w(r) = r \frac{dv(r)}{dr}. \quad (16)$$

ОКП является кулоновской системой. Это легко понять, если представить нейтрализующий фон в ОКП как континуум точечных зарядов; эти заряды взаимодействуют с однородным фоновым зарядом и ионами в терминах кулоновского потенциала. Тогда для расчета давления P_W можно использовать вириал для кулоновского потенциала, воспользовавшись выражением (16) для сферически-симметричного случая:

$$v = \frac{1}{r} \implies r v'_r = -\frac{1}{r}, \quad W = \frac{\Gamma}{3} \sum_{i < j} \frac{1}{r} = U/3. \quad (17)$$

Таким образом, формулы (11) и (14) дают одинаковый результат в случае обычного кулоновского потенциала.

Несмотря на это, при моделировании ОКП используется потенциал Эвальда (2) (или УУПЭ (7)). В связи с этим возникает вопрос: возникнут ли отличия между

результатами вычисления давлений по формулам (11) и (14) при использовании этих эффективных потенциалов?

Для расчета величины P_W найдем выражение для вириала в случае потенциала Эвальда:

$$W = -\frac{\Gamma}{3} \sum_i^N \sum_{i<j}^N \mathbf{r}_{ij} \nabla_{\mathbf{r}_{ij}} (v_1(r_{ij}) + v_2(\mathbf{r}_{ij})) = \frac{\Gamma}{3L} \sum_i^N \sum_{i<j}^N \left\{ 2e^{-\pi \frac{r_{ij}^2}{L^2}} + \frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\pi} r_{ij}/L)}{r_{ij}/L} + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left[\frac{e^{-\pi n^2}}{\pi n^2} \sin\left(\frac{2\pi \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{n}}{L}\right) \frac{2\pi}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{ij} + \left(2e^{-\pi |\mathbf{r}_{ij}/L + \mathbf{n}|^2} \left| \frac{\mathbf{r}_{ij}}{L} + \mathbf{n} \right| + \operatorname{erfc}(\sqrt{\pi} \left| \frac{\mathbf{r}_{ij}}{L} + \mathbf{n} \right|) \right) \frac{r_{ij}^2/L^2 + \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{ij}/L}{|\mathbf{r}_{ij}/L + \mathbf{n}|^3} \right] \right\}, \quad (18)$$

а также в случае УУПЭ:

$$W = \frac{\Gamma}{3} \sum_{i<j} \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{r_{ij}^2}{r_m^3} \right). \quad (19)$$

Рассчитывая вириалы в случае потенциала Эвальда и УУПЭ с помощью уравнений (18) и (19), соответственно, и подставляя результат в уравнение (14), мы получаем давление P_W для ОКП.

4. МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ МОНТЕ-КАРЛО

Описание процедуры моделирования методом МК можно найти в [4, Раздел IV] или [24, Глава 5]. Здесь мы кратко опишем алгоритм, который был использован в данной работе.

Для начала генерируется ионная конфигурация из N частиц в кубической суперячейке со случайными положениями и вычисляется ее потенциальная энергия U_{init} в соответствии с уравнением (1) или (6), в зависимости от выбранного потенциала взаимодействия. Затем случайным образом выбирается некоторый ион с номером i в позиции \mathbf{r}_i и вычисляется потенциал $u(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1, j \neq i}^N v(\mathbf{r}_{ij})$ в точке \mathbf{r}_i , созданный другими частицами.

Далее, выбранная частица случайно смещается. Пробное перемещение производится путем добавления к начальному положению случайной величины (для каждой компоненты x , y и z используется своя случайная величина), которая изменяется случайным образом от $-\Delta$ до $+\Delta$. При перемещении также учитываются ПГУ. Таким образом, получается новое положение иона \mathbf{r}'_i и снова вычисляется потенциальная энергия $u(\mathbf{r}'_i)$, но уже для положения \mathbf{r}'_i . Суммарное изменение безразмерной потенциальной энергии начальной и пробной ионных конфигураций равно $\Delta U = [u(\mathbf{r}'_i) - u(\mathbf{r}_i)] \Gamma$.

Согласно алгоритму Метрополиса *et al.* [25], пробная конфигурация принимается, если $\Delta U < 0$. Если $\Delta U > 0$, то вычисляется случайное число $p \in (0, 1)$; если $p < \exp(-\Delta U)$, то конфигурация принимается. В противном случае перемещение отклоняется, и ΔU устанавливается равным нулю: $\Delta U = 0$. Таким образом, получается новая ионная конфигурация с энергией $U_{\text{init}} + \Delta U$. Далее снова случайным образом выбирается какой-либо ион, и вся процедура повторяется. В резуль-

тате, мы получаем последовательности $U(m)$ и $W(m)$, где m обозначает номер ионной конфигурации (или номер пробной конфигурации).

Таблица 1. Давление ОКП для $N = 100$ частиц в ячейке.

100 частиц, $PV/(Nk_B T)$					
Потенциал Эвальда			УУПЭ		
Γ	$1 + \frac{\langle U \rangle}{3N}$	$1 + \frac{\langle W \rangle}{N}$	Γ	$1 + \frac{\langle U \rangle}{3N}$	$1 + \frac{\langle W \rangle}{N}$
0.1	0.99002(22)	1.1199(22)	0.1	0.99001(10)	1.31544(12)
1	0.8077(12)	2.2045(93)	1	0.80783(36)	4.04512(38)
5	-0.2536(50)	6.992(30)	5	-0.2542(14)	15.9100(16)
10	-1.669(11)	13.052(10)	10	-1.6696(44)	30.6547(58)
100	-27.872(17)	121.47(88)	100	-28.153(26)	294.755(88)

Таблица 2. Давление ОКП для $N = 1000$ частиц в ячейке.

1000 частиц, $PV/(Nk_B T)$					
Потенциал Эвальда			УУПЭ		
Γ	$1 + \frac{\langle U \rangle}{3N}$	$1 + \frac{\langle W \rangle}{N}$	Γ	$1 + \frac{\langle U \rangle}{3N}$	$1 + \frac{\langle W \rangle}{N}$
0.1	0.99129(23)	1.6189(87)	0.1	0.991252(79)	2.491725(90)
1	0.8094(18)	7.172(22)	1	0.80944(54)	15.81004(57)
5	-0.2536(47)	31.828(99)	5	-0.2527(18)	74.7478(18)
10	-1.6649(33)	62.89(14)	10	-1.6680(58)	148.3327(61)
100	-26.684(14)	620.5(20)	100	-27.281(19)	1472.728(15)

Что касается параметра Δ , то в процессе моделирования мы подстраиваем его таким образом, чтобы процент принятия был около 50%. В [24, раздел 5.1.2, стр. 192] отмечается, что такой алгоритм повышает эффективность моделирования.

Поскольку моделирование начинается со случайно распределенного положения ионов, которое не является равновесной ионной конфигурацией для заданных Γ и N , нам необходимо отбросить начальный участок моделирования. После достижения равновесия мы выполняем $m_{\text{tot}} = 10^6$ шагов для $N = 10^2, 10^3$ при $\Gamma = 0.1, 1, 5, 10, 100$.

Для вычисления среднего значения энергии и ее статистической погрешности, а также давления и вириала, мы используем блочную технику усреднения, описанную в [26, глава 11.4]. Весь равновесный участок разбивается на несколько блоков n_b . Каждый такой блок содержит $m_{\text{tot}}/n_b = 2 \times 10^5$ значений энергии. Вычисляя среднее значение энергии для каждого блока, мы получаем n_b значений энергии $\bar{U}(l)$. Среднее (термоди-

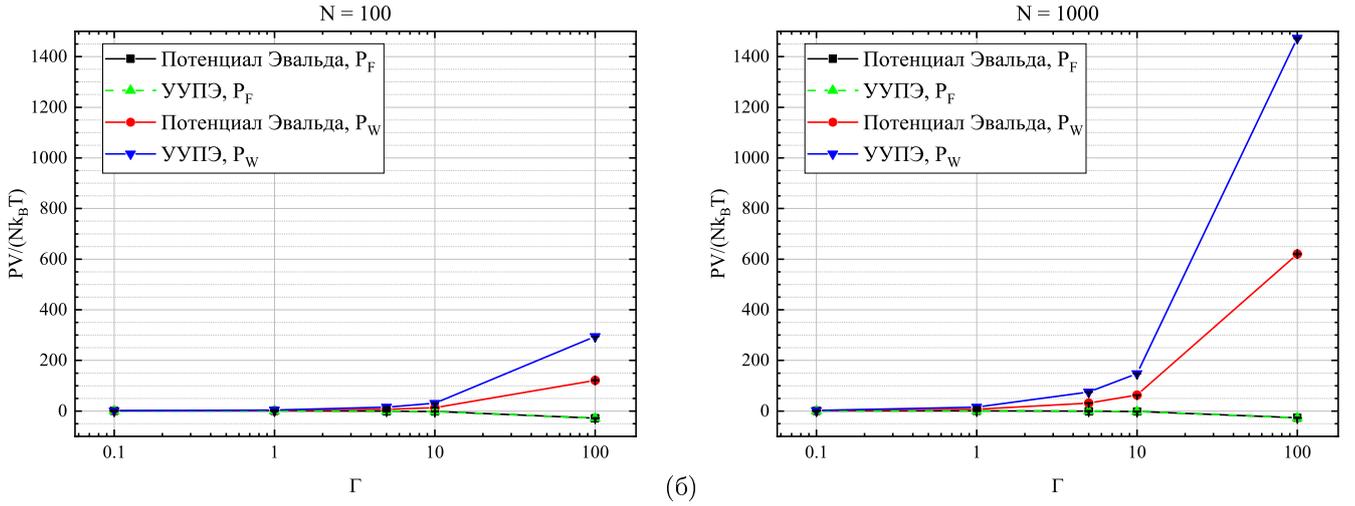


Рисунок 1. Величины $P_F V/(Nk_B T)$ и $P_W V/(Nk_B T)$ для ОКП, рассчитанные с помощью выражений (11) и (14), соответственно, для а) 100 частиц и б) 1000 частиц. При расчетах использовался потенциал Эвальда, а также УУПЭ.

намическое) значение энергии вычисляется как среднее из этих значений:

$$\frac{\langle U \rangle}{N} = \frac{1}{n_b} \sum_{l=1}^{n_b} \frac{\bar{U}(l)}{N} = \frac{1}{m_{\text{tot}}} \sum_{m=1}^{m_{\text{tot}}} \frac{U(m)}{N}. \quad (20)$$

Для давления и вириала усреднение производится аналогично формуле (20). Статистическая погрешность энергии (а также давления и вириала) оценивается как корень из дисперсии этих средних значений:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n_b - 1} \sum_{l=1}^{n_b} \left(\frac{\bar{U}(l)}{N} - \frac{\langle U \rangle}{N} \right)^2}. \quad (21)$$

5. РЕЗУЛЬТАТЫ

Таблицы 1 и 2 содержат результаты расчетов величины $PV/(Nk_B T)$ для числа частиц $N = 10^2$ и $N = 10^3$, соответственно. При этом, во втором и третьем столбцах таблиц 1 и 2 указаны результаты расчета с потенциалом Эвальда (1), а в пятом и шестом столбцах — с УУПЭ (6). Для каждого потенциала давление было рассчитано с помощью выражения (11) (т.е. рассчитана величина $P_F V/(Nk_B T)$) и выражения (14) (т.е. рассчитана величина $P_W V/(Nk_B T)$). Усреднение по времени заменяется на усреднение по ансамблю при использовании формулы (14). Также эти результаты представлены на рисунке 1.

Значения $P_F V/(Nk_B T)$, рассчитанные с помощью потенциала Эвальда (1) и УУПЭ (6), достаточно близки. При увеличении числа частиц N в 10 раз, т.е. с 10^2 до 10^3 , значение давления P_F изменяется незначительно. Для $N = 10^3$ результаты, рассчитанные с разными потенциалами, также близки. По мере того, как Γ возрастает, давление уменьшается, и при $\Gamma \sim 5$ оно становится отрицательным.

Полученные значения P_F согласуются с работой Браша, Сахлина и Теллера [4, Таблица II]. Таким образом, потенциал Эвальда и УУПЭ дают близкие результаты при расчете давления ОКП с помощью формулы

(11), которые меняются незначительно при увеличении числа частиц, N .

Рассмотрим результаты, полученные с помощью вириалов (14) и (18), $P_W V/(Nk_B T)$ для потенциалов Эвальда и УУПЭ. Для $N = 10^2$ и $N = 10^3$ было получено положительное, быстро возрастающее давление в зависимости от Γ . Эти зависимости также значительно отличаются от результатов, полученных дифференцированием свободной энергии, P_F . Заметим, что десятикратное увеличение N приводит к многократному увеличению давления P_W для всех Γ .

Таким образом, результаты, которые дают формулы (11) и (6), сильно отличаются. Мы предполагаем, что причиной этому служит следующий факт.

При использовании ПГУ, потенциальная энергия явно зависит не только от координат всех частиц в системе, но также и от размера ячейки, L . При вычислении производной конфигурационного интеграла по объему в выражении (11), производится вариация энергии не только по координатам всех частиц, $(\partial U/\partial \mathbf{r}_i)_T$, но также и по размеру расчетной ячейки, $(\partial U/\partial L)_{T, \mathbf{r}_i}$, при фиксированных положениях частиц [27]. В то же время, при вычислении вириала по формулам (18) и (19) учитывается только вариация потенциальной энергии при варьировании координат частиц; вариация потенциальной энергии при варьировании объема ячейки, от которого энергия зависит явно, не учитывается.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было рассчитано давление для ОКП в широком диапазоне параметра неидеальности двумя способами. В первом случае, выражение для (термодинамического) давления было получено с помощью дифференцирования свободной энергии ОКП, что приводит к простой связи давления и потенциальной энергии. Во втором случае было использовано вириальное давление, которое связывает давление и вириал системы. Для этого были получены выражения для вириала для потенциала Эвальда и усредненного по углам потенциала Эвальда.

Расчет термодинамических величин производится с помощью моделирования методом Монте-Карло. В результате наблюдаются значительные отличия между вириальным и термодинамическим давлениями. Термодинамическое давление ОКП оказывается отрицательным и уменьшается с ростом неидеальности, в то время как вириальное давление принимает положительные значения и увеличивается с ростом параметра неидеальности. Термодинамическое давление очень слабо меняется с увеличением числа частиц в 10 раз, при этом вириальное давление возрастает на порядок. Такой резкий рост, по-видимому, свидетельствует об отсутствии термодинамического предела вириального давления ОКП при вычислении вириала с помощью потенциала Эвальда по формуле (18) и усредненного по углам потенциала Эвальда по формуле (19).

Мы предполагаем, что такое несоответствие связано с явной зависимостью потенциала Эвальда не только от координат частиц, но также и от объема расчетной ячейки. Эта зависимость учитывается в термодинамическом давлении, но не учитывается в вириальном давлении. Мы предполагаем, что дополнительный вклад, связанный с вариацией потенциальной энергии при вариации объема ячейки и фиксированных координатах, приведет к совпадению вириального и термодинамического давлений. В нашей следующей работе мы планируем вычислить этот вклад и показать соответствие между двумя способами вычисления давления с учетом явной зависимости потенциала взаимодействия от объема ячейки для кулоновской системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chabrier G and Potekhin A Y 1998 *Physical Review E* **58** 4941–4949
2. Lieb E H and Narnhofer H 1975 *Journal of Statistical Physics* **12** 291–310
3. Baus M and Hansen J P 1980 *Physics Reports* **59** 1–94
4. Brush S G, Sahlin H L and Teller E 1966 *The Journal of Chemical Physics* **45** 2102–2118
5. Nijboer B and De Wette F 1957 *Physica* **23** 309–321
6. Hansen J P 1973 *Phys. Rev. A* **8** 3096–3109
7. Stishov S M 1998 *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **67** 90–94
8. Иосилевский И Л 1985 *ТВТ* **23** 1041–1049
9. Pollock E L and Hansen J P 1973 *Phys. Rev. A* **8** 3110–3122
10. Navet M, Jamin E and Feix M 1980 *Journal de Physique Lettres* **41** 69–73
11. Choquard P, Favre P and Gruber C 1980 *Journal of Statistical Physics* **23** 405–442
12. Slattery W L, Doolen G D and DeWitt H E 1980 *Phys. Rev. A* **21** 2087–2095
13. Baus M and Hansen J P 1980 *Physics Reports* **59** 1–94
14. Filinov V S, Larkin A S and Levashov P R 2020 *Phys. Rev. E* **102** 033203
15. Dornheim T, Groth S and Bonitz M 2018 *Physics Reports* **744** 1–86
16. Caillol J M 1999 *The Journal of Chemical Physics* **111** 6538–6547
17. Caillol J M and Gilles D 2010 *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* **43** 105501
18. Yakub E and Ronchi C 2003 *The Journal of Chemical Physics* **119** 11556–11560
19. Yakub E and Ronchi C 2005 *Journal of Low Temperature Physics* **139** 633–643
20. Demyanov G S and Levashov P R 2022 *Phys. Rev. E* **106** 015204
21. Demyanov G S and Levashov P R 2022 *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* **55** 385202
22. Jha P K, Sknepnek R, Guerrero-García G I and Olvera de la Cruz M 2010 *Journal of Chemical Theory and Computation* **6** 3058–3065
23. Allen M P and Tildesley D J 1987 *Computer simulation of liquids* (Oxford university press)
24. Sadus R J 1999 *Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms and Object-Orientation* (USA: Elsevier Science Inc.)
25. Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, Teller A H and Teller E 1953 *The Journal of Chemical Physics* **21** 1087–1092
26. Gould H and Tobochnik J 1996 *An introduction to computer simulation methods: applications to physical systems* 2nd ed (Reading, Mass.: Addison-Wesley)
27. Louwerse M J and Baerends E J 2006 *Chemical Physics Letters* **421** 138–141

Развитие метода определения остаточной емкости литий-тионилхлоридных источников тока

Е. М. Петренко, В. А. Семенова и И. А. Липатова

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

E-mail: lp-2002@mail.ru

Статья поступила в редакцию 19 июля 2023 г.

Аннотация. В статье рассмотрен путь развития метода определения параметров, служащих основой для поиска корреляционных зависимостей между характеристиками ХИТ и степенью их разряженности. Показана необходимость минимизации влияния пассивной пленки на литиевом электроде и пути снижения ее влияния на импедансные характеристики исследуемых источников тока. Для корреляции остаточной емкости с импедансными характеристиками предложено использовать значение фазового угла, измеренного в экстремальной точке годографа импеданса. В диапазоне остаточной емкости от 70 до 0% результаты импедансной спектроскопии являются высокоинформативными. <https://doi.org/10.33849/2023108>

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных источников питания автономного оборудования являются первичные химические источники тока. Разработка методов прогнозирования состояния химических источников тока является важной задачей, для решения которой необходима оценка их параметров в процессе длительной эксплуатации и хранения. Мониторинг состояния источников тока традиционно проводится по спаду кривой разряда. Однако его можно успешно использовать только тогда, когда зависимость напряжения от электрического разряда системы монотонна, и первая производная значительно отличается от нуля.

Литиевые источники тока относятся к категории весьма перспективных. Их основные преимущества — исключительные энергетические характеристики, низкий саморазряд, длительный срок хранения и широкий диапазон рабочих температур. Однако именно в этих элементах применение традиционного метода контроля глубины разряда крайне затруднительно из-за малого наклона кривой разряда. В силу этого обстоятельства разработка методов прогнозирования поведения литиевых источников тока очень актуальна, в частности, когда необходима проверка перед установкой в ответственные узлы оборудования.

Для проверки состояния химических источников тока используются различные методы диагностики, к которым можно отнести микрокалориметрические измерения [1]. Недостатками микрокалориметрического метода являются большая длительность процедуры измерения, а также необходимость использования очень чувствительного оборудования, так как абсолютная величина тепловыделения химического источника тока с большими временами саморазряда, очень мала.

Спектроскопия шума также может предоставить информацию о текущем состоянии источников питания [2–4]. Этот метод весьма эффективен в диапазоне остаточной емкости до 70%. Однако в диапазоне остаточной емкости от 70 до 0% определение данным методом затруднено вследствие отсутствия заметного изменения абсолютного отклонения информативного параметра от средней величины.

Информация о текущем состоянии химического источника тока может быть получена на основе метода

спектроскопии электрохимического импеданса (см., например, работы [5, 6]). Метод импедансной спектроскопии позволяет получать значительный объем информации, отражающей текущее состояние элемента и прогнозировать изменение его свойств, а также судить о состоянии на межфазных границах (анод/электролит, катод/электролит), измерять сопротивление электролита и внутреннее сопротивление источника тока.

Наиболее распространенный на сегодняшний день способ измерения электрохимического импеданса реализуется такими современными измерительными системами как Solartron, Princeton Applied Research и др., которые имеют широкий диапазон частот (10^6 – 10^{-3} Гц). Достоинством их являются достаточно точные, быстрые измерения в области частот до 10^{-2} – 10^{-3} Гц. Однако в области низких частот измерения занимают длительное время и приводят к значительному изменению состояния исследуемого элемента.

В работах [7, 8] были предприняты попытки определения остаточной емкости литий-ионной батареи аккумуляторов с использованием методов цифровой обработки сигналов электрохимического импеданса. Однако для определения остаточной емкости и работоспособности литий-тионилхлоридного первичного источника тока [9, 10] этот метод не дал достаточно надежных результатов из-за сильной окислительной способности тионилхлорида. При хранении литиевый анод пассивируется, что приводит к невозможности результатов и потере ожидаемой корреляции между степенью разряженности элемента и его импедансными характеристиками.

Целью данного исследования является разработка надежного и производительного метода неразрушающего контроля первичных химических источников тока с использованием импедансной спектроскопии.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовалась серия элементов питания на основе тионилхлорида лития типа LS-33600 SAFT в количестве 80 штук.

За счет высокого отрицательного потенциала литиевого электрода эти источники тока характеризуются достаточно большим (3–4 В) напряжением разомкнутой цепи, имеют достаточную для многих применений

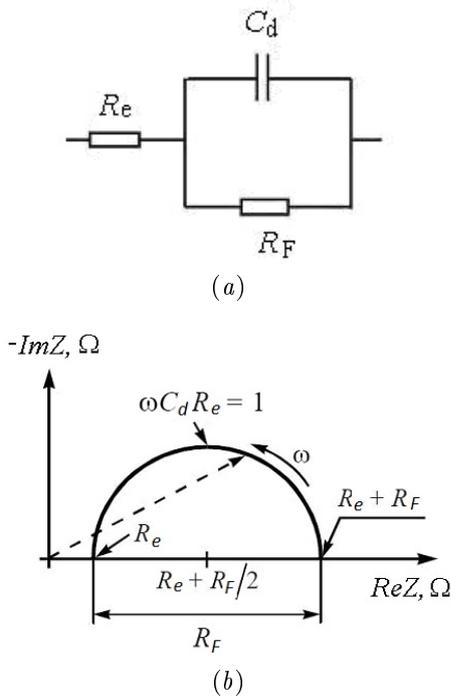


Рисунок 1. Эквивалентная схема замещения элементов тионилхлорида лития (a) и соответствующий ей годограф (b), где: C_d — емкость двойного слоя на аноде; R_f — сопротивление реакции на аноде; R_e — сопротивление электролита; ReZ — действительная часть импеданса; ImZ — мнимая часть импеданса; ω — частота.

удельную мощность — до 60 Вт/кг и высокую удельную энергию — около 1000 Вт·ч/кг. Срок хранения литий-тионилхлоридного химического источника тока при температуре 20 °С достигает 10 лет и более, при этом потеря емкости в первый год составляет 10%, а затем 1–2% в год [11, 12].

В силу герметичной конструкции литий-тионилхлоридного химического источника тока и, следовательно, невозможности ввести электрод сравнения, разделить составляющие импеданса на аноде и катоде не представляется возможным без специальных предположений. Одно из которых состоит в том, что импеданс элемента с пористым катодом и гладким анодом определяется в основном импедансом анода. Вклад в импеданс пористого электрода с очень большой дифференциальной емкостью и низким омическим сопротивлением границы раздела невелик, и его импедансом в первом приближении можно пренебречь [9]. В таком случае эквивалентная схема такого источника тока будет выглядеть следующим образом (рисунок 1).

В экспериментах использовался многофункциональный потенциостат ЭЛ-02, разработанный в Институте физической химии и электрохимии РАН. Исследования проводились в гальваностатическом режиме, в диапазоне частот от 1.6 мГц до 175 мГц.

Очень сложно обеспечить воспроизводимое состояние литиевого электрода в процессе измерения из-за образования на нем пассивной пленки, физические и химические характеристики которой существенно меняются в процессе работы и хранения элемента.

Фазовый угол в экстремальной точке годографа тионилхлоридно-литиевых элементов с длительным

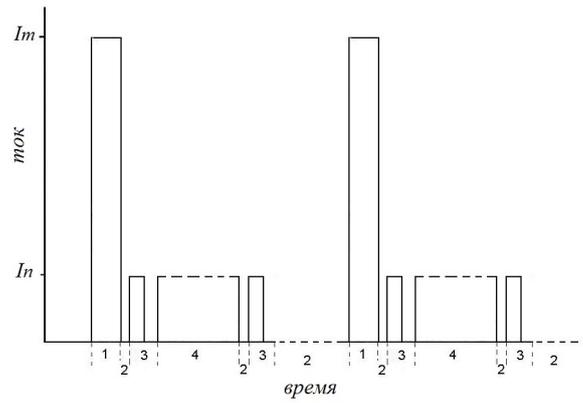


Рисунок 2. Циклограмма задаваемых токов при проведении импедансных исследований литий тионилхлоридных химических источников тока. 1 — активация; 2 — пауза; 3 — измерение; 4 — разряд.

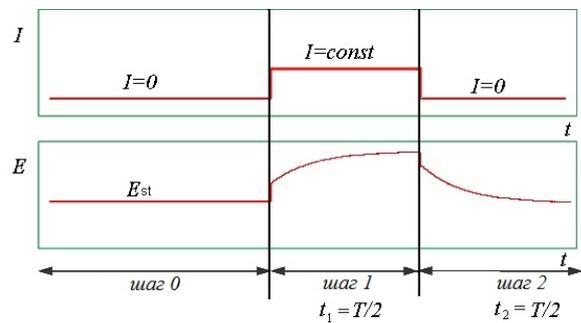


Рисунок 3. Записи изменений потенциала и тока, где T — длительность измерения.

сроком хранения составляет 3–6°. Сразу после разряда источника тока значение фазового угла резко возрастает, а затем медленно уменьшается, приближаясь к исходным значениям через 60–70 дней.

Для минимизации влияния пассивных пленок на результаты измерений, было предложено после цикла хранения (паузы) проводить предварительный разряд литий-тионилхлоридных химических источников тока (его активацию) импульсом тока, амплитуда которого близка к максимальному току разряда, а длительность импульса минимизирует снижение емкости элемента — не более 1% от номинальной емкости. После выполнения активации должно происходить значительное снижение электросопротивления пассивной пленки и, соответственно, ее влияния на импедансные характеристики исследуемых источников тока.

Программу измерений импеданса на каждом элементе можно представить следующей циклограммой (рисунок 2).

Для измерения импеданса литий-тионилхлоридного химического источника тока использовался импульсный метод — ступенчатое изменение тока с регистрацией изменения напряжения во времени (рисунок 3).

Перед началом измерений система приводилась в стационарное состояние, после чего на исследуемый источник тока подавался импульс тока, длительность которого подбирались эмпирически и составила 300 с.

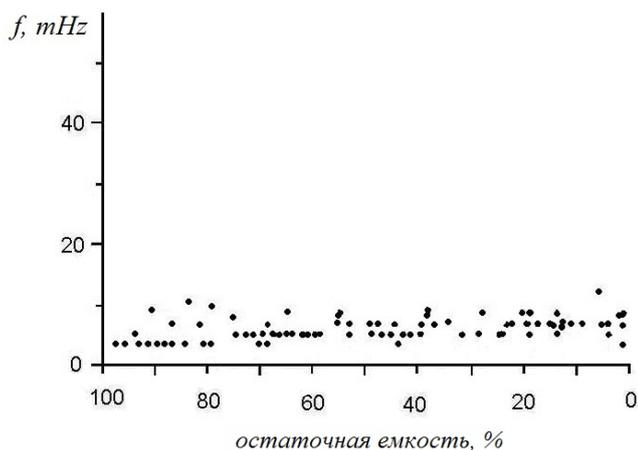


Рисунок 4. Зависимость частоты в экстремальной точке годографа импеданса от остаточной емкости литий-тионилхлоридного химического источника тока.

Уменьшение длительности импульса не всегда позволяло получить информацию об экстремуме мнимой части импеданса, а увеличение привело бы к большим затратам времени и появлению дополнительных ошибок измерения.

Прямоугольную функцию измерительного импульса можно разложить в ряд Фурье в виде суммы синусоид, где нечетные гармоники не равны нулю. Преобразованные таким образом записи изменений потенциала комплексно делятся на записи изменений тока, в результате мы получаем спектр импеданса при первой, третьей, пятой и т.д. гармониках: ω , 3ω , 5ω ; где $\omega = 2\pi/T$ — основная (первая) гармоника, T — длительность импульса. Так, в высокочастотной области диапазон измерений ограничен возможностями потенциостата (20–40 кГц), а в низкочастотном диапазоне не ограничен [13].

После завершения измерения результаты были обработаны методом, предложенным в [14]. Получены частотные характеристики литий-тионилхлоридного химического источника тока.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фаза импеданса (θ) при наименьшем значении мнимой части импеданса (ImZ), как и частота в экстремальной точке годографа (f^*) могли бы использоваться в качестве параметра оценки степени разряженности элемента. Эти параметры не зависят от размеров конструктивных частей элемента и позволяют судить о его разряженности, в отличие от импеданса и его действительной и мнимой составляющих в экстремальных точках. Однако эксперименты показали, что частота в экстремальной точке годографа (f^*) не может быть использована в качестве информативного параметра в силу отсутствия корреляции между ней и величиной остаточного сопротивления (рисунок 4).

С другой стороны, результаты экспериментов, проведенных в процессе отработки методики, показали наличие корреляции между значением фазы в экстремальной точке годографа и глубиной разряда литий-тионилхлоридного химического источника тока. Наличие надежной корреляции между этими значениями

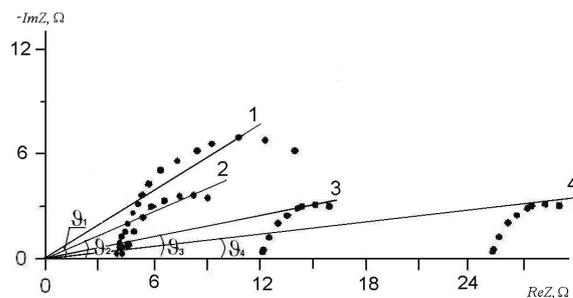


Рисунок 5. Годограф импеданса элемента LS-33600 (в области частот от 1.6 мГц до 175 мГц) в зависимости от степени разряженности элемента: 1 — 0%; 2 — 50%; 3 — 75%; 4 — 95%.

подтверждено в ходе серии экспериментов на восьми-десяти образцах литий-тионилхлоридных элементов.

При исследовании зависимости фазы импеданса (θ) при наименьшем значении мнимой части импеданса (ImZ) от степени разряженности были построены годографы, полученные в процессе разряда элемента (рисунок 5).

Фазовый угол, измеренный в экстремальной точке годографа импеданса, может использоваться для оценки степени разряженности химического источника тока. Когда элемент разряжается, фазовый угол уменьшается с θ_1 до θ_2 из-за уменьшения мнимой части импеданса; по мере того, как источник тока продолжает разряжаться, происходит дальнейшее уменьшение фазового угла (с θ_2 до θ_3 и θ_4) из-за увеличения высокочастотного сопротивления (в это время заметных изменений импеданса мнимой части не наблюдается).

Как показали результаты проведенных исследований, отклонения от номинального заряда у отдельных элементов составляли ± 10 –20%. Это может зависеть от многих причин, как от технологических факторов, так и от времени и условий хранения. Поэтому построение калибровочной кривой, представленной на рисунке 6, производилось после полного разряда источника тока, что позволило осуществить привязку кривых, относящихся к различным элементам, к единой точке, соответствующей нулевому заряду источника тока.

В диапазоне от 0 до 70% измерение фазы дает возможность точно определить остаточную емкость литий-тионилхлоридного химического источника тока. В диапазоне от 70 до 100% определение остаточной емкости этим методом затруднено из-за отсутствия заметного изменения информативного параметра (величины фазового угла, измеренного в экстремальной точке годографа импеданса) в пределах его абсолютного отклонения от среднего значения.

4. ВЫВОДЫ

Представленные результаты послужили основой для составления алгоритма оценки остаточной емкости литий-тионилхлоридного химического источника тока. Было показано, что определение остаточной емкости литий-тионилхлоридных химических источников тока невозможно без предварительного электрического воздействия на них с целью уменьшения влияния пассивной пленки литиевого анода на результаты измерений.

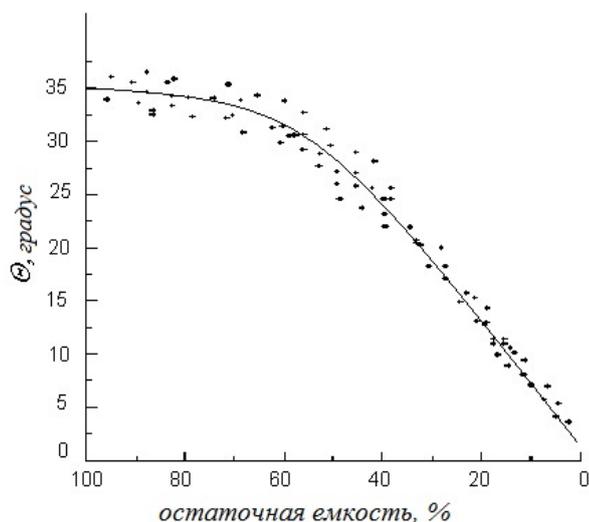


Рисунок 6. Зависимость фазы в экстремальной точке графика импеданса от остаточной емкости химических источников тока.

Для определения остаточной емкости химического источника тока на основе измерений импеданса, в качестве тестового сигнала использовался прямоугольный импульс тока с последующей обработкой результатов путем Фурье-преобразования, что дало возможность на основании одного эксперимента рассчитать основные параметры импеданса источника тока. Особенностью предлагаемого алгоритма оценки состояния литий-тионилхлоридного источника тока является

использование зависимости фазы в экстремальной точке годографа импеданса от его остаточной емкости.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nan L and Rong-Zu H 1994 *Thermochemica Acta* **231** 317–331
2. Каневский Л С 2008 *Электрохимическая энергетика*. **8** 92–102
3. Каневский Л С 2009 *Электрохимическая энергетика* **9** 3–11
4. Ключев А Л, Давыдов А Д, Графов В М, Добровольский Ю А, Укше А Е и Астафьев Е А 2016 *Электрохимия* **52** 1123–27
5. Wagner N 2002 *J Applied Electrochem.* **32** 859–863
6. Macdonald D D 2006 *Electrochimica Acta* **51** 1376–88
7. Hua X, Li S and Peng H 2012 *Journal of Power Sources* **189** 359–367
8. Rahmoun A, Loske M and Rosin A 2014 *Energy Procedia* **46** 204–213
9. Каневский Л С 2007 *Электрохимия* **43** 85–93
10. Каневский Л С 2009 *Электрохимия* **45** 899–910
11. Коровин Н В и Скундин А М 2003 *Химические источники тока* (Издательство МЭИ)
12. Scrosati B 1981 *Electrochim. Acta.* **26** 1559–67
13. Ключев А Л, Батраков В В и Ротенберг З А 2005 *Электрохимия* **41** 85–93
14. Klyuev A L, Grafov V M, Davydov A D, Lukovtsev V P and Petrenko E M 2019 *J Solid State Electrochem.* **23** 497–502

Моделирование начальных стадий процесса окисления активированного алюминия в воде

А. З. Жук, П. П. Иванов, А. В. Долженко, С. А. Кочанова, В. А. Семенова,
Е. И. Школьников и И. А. Липатова

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

E-mail: 666zhuk@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 26 июля 2023 г.

Аннотация. Работа посвящена экспериментальному и расчетному исследованию начальной стадии реакции окисления активированного алюминия в воде. При изменении температуры воды в интервале 293–393 К длительность стадии индукции сокращается с 98 до 8 секунд. На этой стадии зависимость скорости реакции окисления алюминия от температуры воды удовлетворительно описывается простым соотношением типа формулы Аррениуса. Оценка энергии активации стадии индукции дает значение около 26 кДж/моль, что заметно ниже значений для неактивированных порошков алюминия. Активирование алюминия заметно снижает энергетические барьеры на индукционной (первой) и кинетической (последующей) стадиях реакции окисления. Сформулированы предположения об отличительных особенностях механизмов начальных стадий окисления порошков активированного и чистого алюминия. <https://doi.org/10.33849/2023109>

1. ВВЕДЕНИЕ

Металлические энергоносители являются многообещающей альтернативой ископаемому топливу в низкоуглеродной экономике будущего. Среди металлов-энергоносителей наиболее привлекательным является алюминий в виду его доступности и относительно низкой стоимости. Алюминий является распространенным элементом в земной коре, может производиться по безуглеродной технологии [1] и имеет множество потенциальных применений: в машиностроении, строительстве, а также в энергетике для производства водорода. Принципиальная простота устройств для генерации водорода методом окисления алюминия в воде позволяет создавать широкий спектр электрогенерирующих установок различной мощности на основе сочетания алюмоводных источников водорода и водородно-воздушных электрохимических генераторов.

К настоящему времени известно большое количество работ, посвященных экспериментальным исследованиям процесса окисления алюминия в воде. Довольно подробные обзоры таких исследований можно найти, например, в [2–8].

В работе [4] предложено разделять реакцию Al–вода на три стадии. Первая: начало реакции — индукционная стадия. Скорость этой фазы определяется временем преодоления водой тонкой оксидной пленки, защищающей поверхность алюминия от контакта с окружающей средой. Скорость второй, быстрой стадии определяется скоростью химической реакции окисления Al. Предполагается, что на этом этапе вода проникает к поверхности металла практически беспрепятственно. На третьей стадии реакция затухает так как поверхность алюминия покрыта толстым слоем продуктов реакции — гидроксидами алюминия. Продукты реакции затрудняют и даже могут полностью заблокировать доступ воды к алюминию.

Авторы [6] предположили, что начальная стадия реакции окисления контролируется процессом разрушения пассивирующей Al оксидной пленки пузырьками выделяющегося водорода. На начальной стадии вода проникает к поверхности металла через пористый слой

пассивирующей пленки в незначительных количествах. При этом между поверхностью металла и пленкой происходит относительно медленное накопление водорода. Когда равновесное давление в пузырьках водорода превышает прочность пассивирующей пленки, последняя разрывается, индукционная стадия заканчивается, и реакция переходит в быструю кинетическую стадию.

Наиболее популярными среди моделей, описывающих реакцию окисления алюминия в воде, являются различные варианты так называемой “модели сжимающегося ядра” (shrinking core model — SCM) [7, 8]. Модели сжимающегося ядра строятся с учетом трехстадийного процесса окисления алюминия [4] и основываются на следующих предположениях. Рассматриваются порошки неактивированного алюминия. Частицы алюминия имеют сферическую форму и сохраняют ее на протяжении всего процесса окисления. Химическая реакция происходит на границе между алюминием и продуктами реакции. В процессе окисления температура в зоне реакции остается постоянной.

Авторы [7] предложили вариант SCM, в котором учитывались нелинейное изменение коэффициента диффузии и увеличение размера частицы за счет роста слоя продуктов реакции. Предполагалось, что скорость реакции контролировалась только диффузией. Хорошее согласование результатов моделирования с экспериментальными данными достигалось за счет использования большого количества подгоночных параметров.

Авторы [8], на основе собственных экспериментальных данных и модели сжимающегося ядра предложили детализированное описание кинетики окисления неактивированного Al в воде. Были проведены расчеты предэкспоненциальных множителей и энергий активации реакции Al с водой, уравнения диффузии воды в слое продукта, а также гидролиза пассивирующей пленки оксида алюминия. Учитывались эффекты увеличения размера частиц, образования и разрушения исходного пористого слоя оксида алюминия. Предложенная версия SCM позволила вполне удовлетворительно описать полученные авторами экспериментальные данные об окислении алюминиевого порошка в воде при температурах 65–85 °С. Были оценены энергии активации

процессов для всех стадий реакции. Энергия активации этого процесса имеет весьма значительную величину — около 136 кДж/моль³.

Модель сжимающегося ядра хорошо описывает вторую и третью стадии реакции окисления алюминия в воде. Значительно меньшее внимание уделялось изучению более узкой, но не менее важной для прикладных задач проблеме — исследованию механизмов окисления Al в начале реакции, на стадии индукции. Следует подчеркнуть, что именно на этой стадии наиболее ярко проявляется различие в поведении активированного и неактивированного металла. Вероятно, такая ситуация сложилась из-за того, что измерение скорости реакции на начальной стадии обычно требует весьма значительной продолжительности эксперимента и наличия специализированного, весьма чувствительного измерительного оборудования, особенно в опытах при низких и умеренных температурах.

Для описания первой стадии реакции в модели сжимающегося ядра предполагается, что при поступлении воды в реакционный объем происходит гидратация пассивирующей пленки Al₂O₃, покрывающей поверхность алюминиевых частиц: Al₂O₃ + H₂O = 2Al(OH)₃ [4, 6–8]. Иными словами, предполагается, что на стадии индукции выделения водорода происходить не должно, поскольку контакт алюминия с водой отсутствует — пленка оксида еще не “промокла”. Подчеркнем, что это предположение согласуется с экспериментальными данными отнюдь не всегда.

Для описания процесса окисления активированного алюминия предложены два возможных механизма начала реакции. Первый механизм связан с эффектом Ребиндера [9, 10]. Активация алюминия обеспечивается при его обработке металлами, способными проникать в межкристаллическое пространство алюминия, превращая последний в сыпучий материал, вследствие чего обеспечивается доступ воды к неокисленной поверхности.

Другой механизм окисления алюминия предполагает образование микрогальванических коррозионных пар, в которых анодом является алюминий, а катодом — частицы активирующих металлов [11, 12]. Благодаря наличию коррозионных пар процесс окисления должен начинаться сразу после контакта микрогальванической пары с электролитом — водой.

Следует подчеркнуть, что доступная к настоящему времени литературная информация о механизмах начальной стадии окисления активированных порошков алюминия носит качественный характер.

Ранее, в работах [13, 14], нами был представлен демонстрационный образец автоматизированного генератора водорода. Водород выделялся в ходе реакции взаимодействия активированного алюминия и воды. Было замечено, что вопреки предположению, высказанному в [4–8], выделение водорода наблюдалось сразу после подачи воды в реактор — рисунок 1. Прямоугольником на рисунке 1 выделена область первого впрыска воды и соответствующего подъема давления в реакционном объеме — в капсуле, содержащей гидрогенирующую композицию.

Целью данной работы являлось экспериментальное и расчетное исследование начальных стадий реакции

окисления активированного алюминия в воде, в том числе определение зависимости скорости этих процессов от температуры подаваемой в капсулу воды.

Исследовалась кинетика реакции Al–вода с момента контакта частицы Al с водой до начала перехода реакции в стадию затухания, контролируемую диффузией воды через слой продуктов окисления.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Конструкция экспериментальной установки (автоматизированного генератора водорода) и методика обработки экспериментальных данных подробно описаны в работах [13, 14].

Гидрогенирующая композиция (ГК) производилась методом механохимической активации алюминиевого порошка марки ПА-1 (ГОСТ 6058-73) чистотой 99%. Основные примеси: 0.35 Fe, 0.4 Si, 0.02 Cu масс.% (ООО “ПКФ-ЦВЕТ”). В качестве активирующих добавок использовались висмут и олово: 3.3 Bi, 1.4 Sn масс.% (обе добавки химически чистые, производства ОАО “Новосибирский оловянный комбинат”).

Для механохимической активации использовалась планетарная мельница САНД-1 (Ереванский механический завод) мощностью 2.2 кВт, скорость вращения — 300 об/мин. В качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 10 мм в массовом соотношении к алюминию 30:1. Смесь Bi (характерный размер частиц 2–3 мм) и Sn (характерный размер частиц 3–4 мм) перемешивали в блендере Microtron MB 550 (Kinematica AG) в течение 5 мин. Затем 50 г смеси активирующих добавок и алюминия помещали в стаканы объемом 1 л планетарной мельницы и перемалывали в течение 3.5 мин. Чтобы не допускать перегрева смеси свыше 80 °С, после каждого цикла измельчения стаканы помещали на 15 мин в воду со льдом для быстрого охлаждения. Данную процедуру повторяли 4 раза, т.е. суммарное время механической обработки композиции составляло 14 мин. После активации порошок просеивали через сито с размером ячейки 0.63 мм. Полученная гидрогенирующая композиция хранилась в герметичной таре.

В отличие от опытов, описанных в [13, 14], оксид кальция в гидрогенирующую композицию не добавлялся. Оказалось, что в условиях наших экспериментов эта добавка не влияет на скорость и полноту реакции окисления алюминия.

Перед опытом один грамм ГК засыпался в специальную капсулу. Капсула устанавливалась в механизм подачи капсул в автоматизированный генератор водорода (АГВ).

АГВ обеспечивает предварительный подогрев реакционной воды, рециркуляцию воды и рекуперацию выделяющейся теплоты реакции окисления алюминия, а также сепарацию пароводородной смеси. АГВ снабжен механизмом подачи и извлечения капсул, а также автоматизированной системой управления и контроля. Параметры работы генератора водорода записываются на внешнем носителе. Принципиальная схема АГВ показана на рисунке 2.

В данных опытах (рисунок 3) в капсулу засыпался один грамм гидрогенирующей композиции. На рисунке 3 показаны результаты регистрации давления в реакторе в начале реакции окисления алюминия в воде

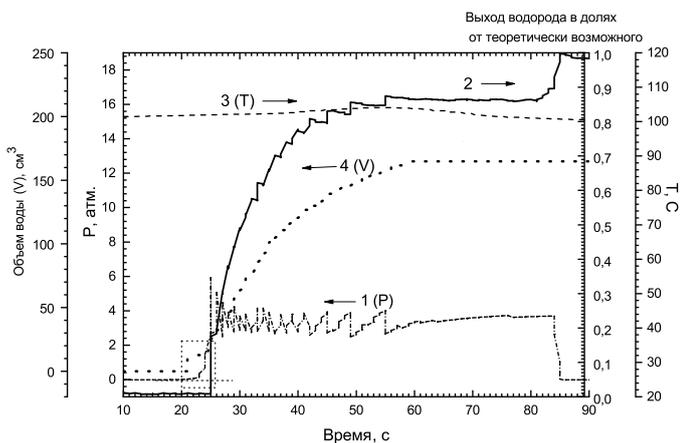


Рисунок 1. Характерная картина изменения параметров генератора водорода в экспериментах [13, 14]. Масса гидрогенирующей композиции в этом опыте 6 г. 1 — избыточное давление в реакторе; 2 — выход водорода в долях от теоретически возможного; 3 — температура подаваемой в реактор воды; 4 — объем подаваемой в реактор воды. Прямоугольником выделена область первого впрыска воды и соответствующего подъема давления в реакторе. Выход водорода (кривая 2) рассчитывался по температуре и давлению в ресивере известного объема.

(кривая 1). Также показаны зависимости от времени объема подаваемой в капсулу воды и ее температуры (кривые 2, 3). Первому впрыску воды соответствует небольшой скачок давления — показан на рисунках вертикальной пунктирной линией.

Программа управления генератором водорода настраивалась следующим образом. После впрыска в капсулу первой порции воды (~ 9 см³) подача воды прекращалась до тех пор, пока давление в капсуле и в водородной магистрали не достигало заранее установленного значения ~ 1 атм (сигнал датчика 10 на рисунке 2) (везде далее это избыточное давление в атм). После этого вода начинала подаваться в капсулу равномерно — по 6.5 мл через двухсекундные интервалы времени — кривая 2 на рисунке 3. После того, как в водородной магистрали достигалось давление 4 атм, открывался клапан 11, рисунок 2. При снижении давления ниже 4 атм клапан 11 закрывался. Таким образом, давление в водородной магистрали и капсуле поддерживалось на уровне около 4 атм — правая, осциллирующая часть кривой 1 на рисунке 3.

Из записей, представленных на рисунке 3, следует, что рост давления в капсуле начинается одновременно с подачей воды. Ступенька на кривых давления является следствием сжатия находящегося в капсуле воздуха вследствие ее заполнения водой.

Кривую давления (рисунок 3) можно разделить на два участка. Для первого участка характерен относительно медленный рост давления. При этом производная зависимости давления от времени плавно растет. Затем начинается быстрый рост давления в капсуле — крутой участок на кривой 1, рисунок 3. На этом участке производная давления от времени практически не меняется. В конце этого участка начинается сброс пароводородной смеси в ресивер. При этом регулярная подача

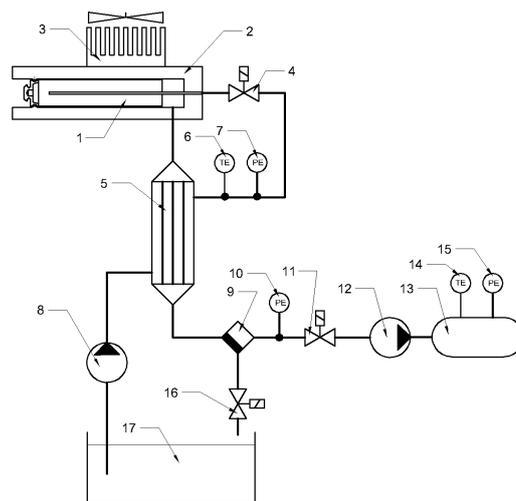


Рисунок 2. Принципиальная схема АГВ: 1 — капсула, 2 — реактор, 3 — радиатор с вентилятором, 4 — клапан впуска воды, 5 — теплообменник, 6, 7 — датчики температуры и давления воды, 8 — питательный насос высокого давления для воды, 9 — конденсатор-сепаратор, 10 — датчик давления водорода в водородной системе, 11 — клапан сброса, 12 — микрокомпрессор, 13 — ресивер, 14, 15 — датчики температуры и давления водорода в ресивере, 16 — поплавковый клапан сброса конденсата, 17 — емкость для воды (подпитывается из внешнего источника).

воды в капсулу продолжается. Типичная кривая роста давления в ресивере показана на рисунке 1 — кривая 2.

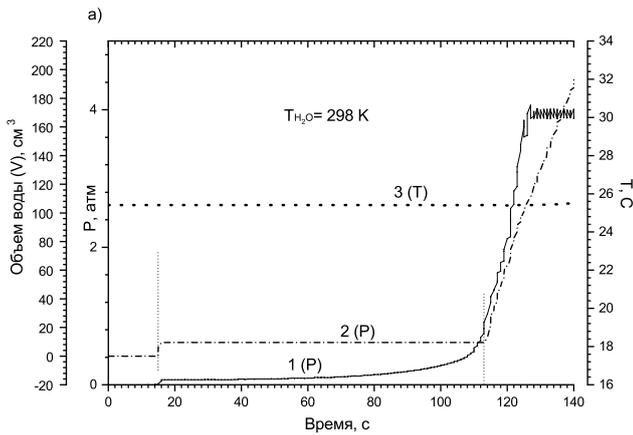
3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛНОТЫ РЕАКЦИИ

Характерная картина изменения параметров генератора водорода в экспериментах [13, 14] показана на рисунке 1. Соответствующая заполнению ресивера водородом кривая 2 начинается приблизительно на двадцать пятой секунде записи, с того момента, когда давление в капсуле (кривая 1) достигает предустановленного значения давления открытия клапана 11 — 4 атм.

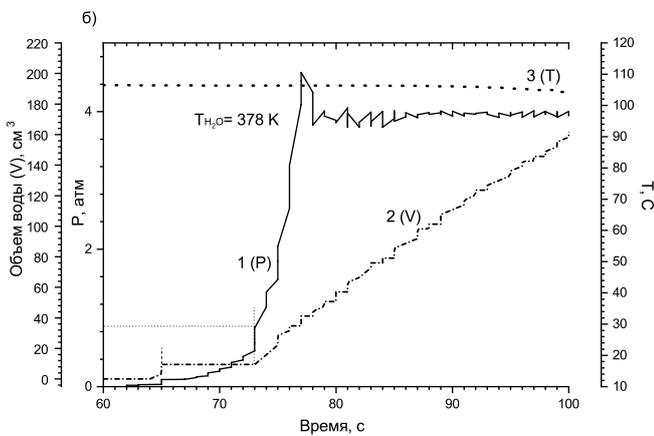
Квазистационарный процесс генерации водорода без учета начальной, индукционной стадии реакции (заполнение ресивера) при регулярной подаче воды в капсулу хорошо описывается с помощью математических моделей [7, 8]. Эти модели основаны на простых, хотя и довольно грубых предположениях: частицы алюминия имеют сферическую форму и сохраняют ее на протяжении всего процесса окисления. В процессе окисления температура во всем реакционном объеме остается постоянной. Во время индукционного периода водород не выделяется.

Модель [8] вполне удовлетворительно описывает результаты измерения скорости заполнения водородом ресивера в наших экспериментах [13, 14], несмотря на ряд факторов несоответствия идеальным условиям, принятым в этой модели, а именно:

- частицы порошка Al не сферические;
- используется не чистый алюминий, а алюминий с активирующими добавками (Bi, Sn), изменяющими кинетические характеристики процесса;



(a)



(b)

Рисунок 3. Характерная картина изменения параметров работы АГВ. Масса гидрогенирующей композиции в этом опыте 1 г. Давление в реакторе (1), объем подаваемой в капсулу воды (2) и ее температура (3). Вертикальными пунктирами линиями отмечены моменты впрыска первой порции воды в капсулу. (a) — температура воды 298 К и (b) — температура воды 378 К.

- реакция проводится не при атмосферном давлении, а при избыточном давлении 4 атм (0.5065 МПа);
- в наших опытах соотношение масс H_2O/Al не 50, как в [8], а около 9 в начале реакции.

Затем вода постоянно подается в капсулу с постоянной скоростью. При этом часть воды расходуется в реакции окисления, а часть уходит из капсулы вместе с водородом.

Постоянная, ранее подобранная экспериментально, скорость подачи воды необходима для поддержания постоянной скорости выделения водорода. При большом избытке воды температура в зоне реакции быстро падает, и скорость выделения водорода уменьшается.

При недостатке воды зона вблизи поверхности частицы Al перегревается, окружающий частицу слой продуктов реакции высыхает, уплотняется, и вода перестает поступать к поверхности алюминия. В этом случае реакция останавливается.

При выбранной скорости подачи воды обеспечивается квазистационарный процесс окисления алюминия

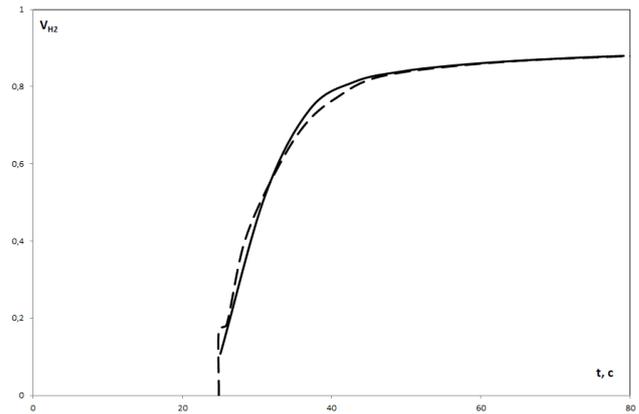


Рисунок 4. Экспериментальная кривая выхода водорода в долях от теоретически возможного (прерывистая линия) и результат расчета по модели [8] — сплошная линия.

и поглощение водой тепла реакции за счет испарения. При такой постановке эксперимента, согласно термодинамике реакции, давлению 0.5065 МПа соответствует равновесная температура ~ 420 К.

На рисунке 4 прерывистой линией показана экспериментальная зависимость полноты реакции (выход водорода в долях от теоретически возможного) от времени $V_{H_2} = f(t)$ (кривая 2 на рисунке 1). Формальная аппроксимация этой кривой с помощью математической модели из [8] позволяет провести довольно близкую к экспериментальной зависимости сплошную кривую при температуре 418.5 К при следующих параметрах модели:

- энергия активации для константы скорости реакции $E_2 = 13.51$ кДж/моль;
- энергия активации для коэффициента диффузии $E_3 = 150.234$ кДж/моль;
- параметр массообмена $B_d = 7.54 \times 10^{-8}$ м/с;
- параметр массообмена $C_d = 1.34 \times 10^{-7}$ м/с.

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ОКИСЛЕНИЯ

Недостатком моделей [7, 8] является представление начального этапа в виде индукционного периода, когда “ничего не происходит”. Поэтому такие модели можно применить только к кривой роста давления в ресивере (кривая 2 на рисунке 1). Это видно даже в масштабе рисунка 1, где давление в капсуле (кривая 1 на рисунке 1) начинает расти одновременно с поступлением первой порции воды.

Более подробно начало процесса иллюстрируется рисунком 3. Давление в реакторе начинает расти с момента подачи первой порции воды. Первая стадия реакции (индукционный период) заканчивается, когда давление достигает предустановленного значения (~ 1 атм) и начинается регулярная подача воды. Границе между первой и второй стадиями реакции соответствует второй впрыск и начало серии регулярных впрысков (вертикальные штриховые линии на рисунке 3).

На первой стадии при постоянном объеме впрыснутой воды происходит экспоненциальный рост давления, который можно попытаться описать с помощью уравне-

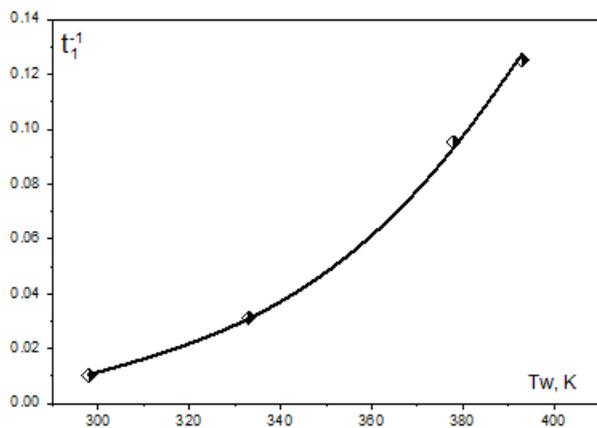


Рисунок 5. Сравнение результатов расчета по формуле (3) (сплошная кривая) с экспериментальными значениями (ромбики).

ния — аналога известного уравнения для автокаталитических реакций, иногда применяемого и для описания топохимических реакций. При этом в начале реакции, при малых значениях α , множителем $(1 - \alpha)$ можно пренебречь:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha(1 - \alpha) \rightarrow \frac{dp}{dt} = kP \quad (1)$$

Тогда обратная величина длительности первого этапа реакции — t_1^{-1} , характеризует скорость реакции:

$$t_1^{-1} = \frac{1}{\Delta t} = k \frac{P}{\Delta P} \quad (2)$$

Экспериментальные значения t_1 и t_1^{-1} для четырех температур подаваемой воды приведены в таблице 1. Зависимость t_1^{-1} от температуры воды хорошо описывается уравнением типа формулы Аррениуса:

$$t_1^{-1} = \exp\left(-\frac{Q}{RT_w}\right) \quad (3)$$

Параметры формулы (3) по данным для четырех температур идентифицируются как $C = 328 \text{ с}^{-1}$, $Q = 26 \text{ кДж/моль}$. На рисунке 5 показано соответствие результатов расчета по формуле (3) экспериментальным значениям.

Кривые давления на второй стадии реакции для рассмотренных выше четырех значений температуры воды показаны на рисунке 6. Эти зависимости представляют собой наклонные линии с небольшой переменной кривизной — производная сначала падает, потом начинает расти. Падение интенсивности роста в начале этапа связано, по-видимому, с охлаждением зоны реакции при поступлении новой порции воды. Но оно невелико, и в первом приближении эти кривые можно характеризовать их средними производными, которые пропорциональны величинам, обратным продолжительности второго этапа t_2^{-1} (таблица 1). Чем выше температура подачи воды T , тем больше величина t_2^{-1} , пропорциональная средней производной кривой давления — средней скорости реакции.

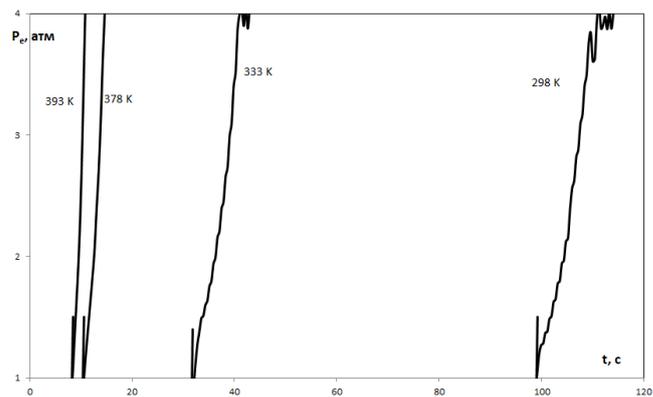


Рисунок 6. Кривые давления на второй стадии для рассмотренных выше четырех экспериментов с различными значениями температуры подачи воды.

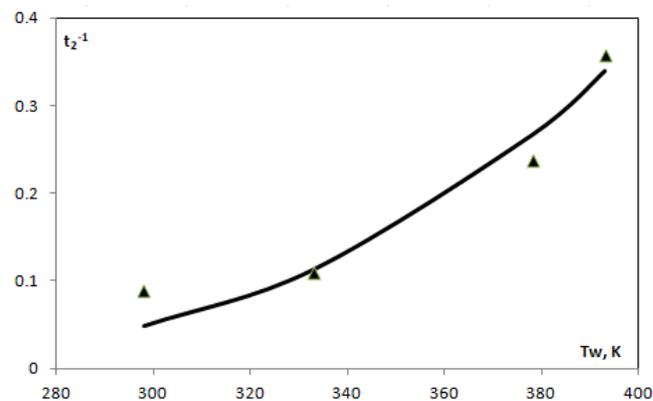


Рисунок 7. Сравнение результатов расчета по формуле (4) (сплошная кривая) с экспериментальными значениями (маркеры).

Формула, аппроксимирующая зависимость $t_2^{-1} = f(T_w)$, имеет вид:

$$t_2^{-1} = 140 \exp\left(-\frac{19700}{RT}\right) \quad (4)$$

На рисунке 7 маркерами показаны экспериментальные значения t_2^{-1} и сплошная линия тренда, соответствующая формуле (4).

5. ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты представленных выше измерений и расчетов позволяют сделать некоторые заключения о различии механизмов начального периода окисления гидрогенирующей композиции и порошков чистого алюминия.

В неактивированном порошке алюминия реакция начинается при проникновении воды в трещины между слоями оксидной пленки, покрывающей поверхность частиц металла. Эти трещины могут образоваться, например, вследствие трения между частицами в процессе транспортировки порошка, т.е. при температуре окружающей среды. Они заполнены проницаемыми для воды продуктами низкотемпературного окисления алюминия — гидроксидами. Скорость поступления

Таблица 1. Экспериментальные значения продолжительности этапов реакции в зависимости от температуры.

T(K)	t_1	t_1^{-1}	t_2	t_2^{-1}
298	98	0.0102	11.25	0.08889
333	32	0.03125	9.15	0.10929
378	10.5	0.09524	4.21	0.23753
393	8	0.125	2.8	0.35714

воды через слой гидроксида невелика, поэтому выделение водорода на первой стадии реакции зарегистрировать трудно. На этой стадии, в зоне контакта воды и Al формируются пузырьки водорода, которые постепенно растут и в какой-то момент начинают прорывать гидроксидные/оксидные пассивирующие пленки [15]. При этом участки металла освобождаются от пассивирующей пленки и начинают реагировать с водой. Площадь контакта алюминия с водой возрастает и выделение водорода становится заметным. Возрастают температуры вблизи областей контакта Al и воды. Вследствие этого реакция ускоряется. Начинается вторая, кинетическая стадия реакции окисления. Этой стадии соответствуют крутые участки кривой выделения водорода. Известно, что при температурах 200–300 °C реакция гидротермального окисления неактивированного алюминиевого порошка может протекать с большой скоростью [16–18].

Расчетные значения энергии активации первой стадии реакции неактивированного алюминия с водой лежат в диапазоне 30–90 кДж/моль [4–8, 15]. Наблюдаемые значения энергии активации зависят от размера частиц и существенно возрастают с увеличением их размеров. Эти значения энергии активации согласуются с оценками, полученными для энергии активации коррозии плоской поверхности алюминия — 46–53 кДж/моль [19].

В отличие от описанного выше процесса, первая стадия реакции активированного Al и воды начинается в местах контакта алюминия с частицами активатора. В местах контакта алюминия и активатора коррозия контролируется активностью микрогальванических пар Al-Bi/Sn [20]. Эта стадия реакции определяет время индукции — пологие участки на рисунке 3. Оценка энергии активации реакции окисления активированного Al дают значение около 26 кДж/моль. Это значение заметно ниже, чем оценки, полученные для неактивированного алюминия. Пониженная энергия активации обеспечивает быстрый запуск реакции окисления даже при комнатных температурах — рисунок 3(a).

Далее, в областях контакта Al-Bi/Sn температура быстро повышается, а сами области повышенной температуры расширяются. За счет более высокой температуры в реакцию включаются частицы алюминия, не имеющие прямого контакта с активатором. Второй стадии реакции соответствуют крутые участки кривых выделения водорода.

Следует отметить, что оценки энергии активации реакции окисления алюминия в порошковых, пористых образцах носят принципиально приближенный характер, т.к. существенно зависят от распределения темпе-

ратуры в объеме реагирующей смеси. Эта температура может заметно отличаться и от измеряемой в опытах начальной температуры подаваемой воды и от усредненной по объему температуры реагирующей смеси.

Известно, что основной фазой продуктов реакции гидротермального окисления алюминия (ГТОА) до температур 350–400 °C является бемит [5–8, 17, 18]. Кроме основной фазы, в продуктах реакции могут присутствовать следы других гидроксидов алюминия и высокотемпературные фазы продуктов окисления — оксиды алюминия. Например, в наших опытах [13] в продуктах ГТОА были обнаружены следовые количества α -Al₂O₃ и Al(OH)₃. Наличие этих фаз позволяет предположить, что в некоторых областях ГК реакция шла при температурах ниже 100 °C (образовывался Al(OH)₃) и выше 400 °C (образовывался оксид алюминия).

Разница в оценках энергии активации второго этапа реакции в нашей работе и в работах [4–8, 15] вероятно связана с различием между измеряемой в эксперименте температурой и реальным, сложным температурным полем внутри реагирующих смесей алюминия и воды. Кроме того, следует отметить, что активизирующая добавка продолжает выполнять свою функцию на всех стадиях процесса окисления, обеспечивая повышенную активность ГК, что выражается в понижении энергии активации и на второй стадии реакции окисления.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты экспериментального и расчетного исследования начальных стадий реакции окисления активированного алюминия в воде. Показано, что выделение водорода начинается сразу после подачи воды в реакционный объем. Начальный этап реакции состоит из двух стадий. На первой стадии, сразу после подачи воды в реакционный объем, наблюдается относительно медленный рост давления. При этом производная зависимости давления от времени плавно увеличивается. Для второй стадии характерно быстрое повышение давления. На этом участке производная давления от времени практически не меняется.

Скорость реакции окисления существенно зависит от температуры подаваемой воды. При увеличении температуры воды с 298 до 393 К, длительность первой стадии сокращается примерно в 10 раз.

Результаты экспериментов удовлетворительно описываются уравнением типа Аррениуса, что позволяет оценить энергию активации процесса окисления. Как и следовало ожидать, активирование алюминия заметно снижает энергетические барьеры на индукционной и кинетической стадиях окисления алюминия в воде.

Сформулированы предположения об отличительных особенностях механизмов начальных стадий окисления гидрогенирующей композиции и порошков чистого алюминия.

Активированные небольшими добавками висмута алюминиевые порошки являются наиболее дешевыми и безопасными при хранении и использовании гидрогенирующими композициями. Полученные в данной работе результаты необходимы при разработке энергонезависимых, компактных генераторов водорода. В сочетании с топливными элементами подобные генераторы могут применяться для создания экологически чистых

источников электроэнергии мощностью 0.1–10 кВт для стационарных энергоустановок и водного транспорта.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhuk A Z, Borzenko V I, Buzoverov E A, Ivanov P P and Shkolnikov E I 2022 *Renew Energy* **197** 1244–50
2. Trowell K A, Goroshin S, Frost D L and Bergthorson J M 2020 *Applied Energy* **275** 115112
3. Su M, Wang H, Xu H, Chen F, Hu H and Gan J 2022 *Int. J. of Hydrogen Energy* **47** 9969–9985
4. Nie H, Schoenitz M and Dreizin E I 2012 *Int. J Hydrogen Energy* **37** 11035–11045
5. Yavor Y, Goroshin S, Bergthorson J M, Frost D L, Stowe R and Ringuette S 2013 *Int J Hydrogen Energy* **38** 14992–15002
6. Deng Z Y and Ferreira J 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 1521–1526
7. Razavi-Tousi S S and Szpunar J A 2016 *Int. Journal of hydrogen energy* **41** 87
8. Wang X, Li G and Eckhoff R K 2021 *International Journal of Hydrogen Energy* **46** 33635–33655
9. Rebinder P A and Shchukin E D 1973 *Sov. Phys. Usp* **15** 533–54
10. Kravchenko O V, Semenenko K N, Bulychev B M and Kalmykov K B 2005 *J Alloys Compd* **397** 58–62
11. Guo J, Su Z, Tian J, Deng J, Fu T and Liu Y 2021 *International Journal of Hydrogen Energy* **46** 3453–63
12. Su M, Wang H, Xu H, Chen F, Hu H and Gan J 2022 *International Journal of Hydrogen Energy* **47** 9969–85
13. Жук А З, Школьников Е И и Долженко А В 2022 *ТВТ* **60** 637–40
14. Zhuk A Z, Shkolnikov E I, Borodina T I, Valiano G E, Dolzhenko A V, Kiseleva E A, Kochanova S A, Filippov E D and Semenova V A 2023 *Applied Energy* **334** 120693
15. Gai W, Liu W, Deng Z and Zhou J 2012 *Int.J of Hydrogen Energy* **37** 13132–140
16. Bergthorson J, Yavor Y, Palecka J, Georges W, Soo M, Vickery J, Goroshin S, Frost D and Higgins A 2017 *Applied Energy* **186** 13–27
17. Vlaskin M, Shkolnikov E and Bersh A 2011 *Int J Hydrogen Energy* **36** 6484–95
18. Vlaskin M S, Valyano G E, Zhuk A Z and Shkolnikov E I 2020 *Int J Energy Res* **44** 8689–715
19. Zhuk A Z, Sheindlin A E, Kleymenov B V et al 2006 *Journal of Power Sources* **157** 921–6
20. du Preez S and Bessarabov D 2019 *Int J Hydrogen Energy* **44** 21896–912

Метод диагностики литиевых химических источников тока на основе акустической спектроскопии

Е. М. Петренко, В. А. Семенова и И. А. Липатова

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

E-mail: lp-2002@mail.ru

Статья поступила в редакцию 24 июля 2023 г.

Аннотация. В статье рассмотрен метод диагностики химических источников тока на основе акустической спектроскопии. Ввиду значительной пологости разрядной кривой, использование стандартных методов диагностики для литий-тионилхлоридных элементов невозможно, поэтому для определения их степени разряженности необходимо использовать другие методы. На сегодняшний день это микрокалориметрические исследования и методы импедансной и шумовой спектроскопии. Показано, что эффективность диагностики источников тока можно существенно повысить за счет предложенного нами способа, основанного на акустической спектроскопии. <https://doi.org/10.33849/2023110>

1. ВВЕДЕНИЕ

Целью наших исследований является разработка принципиально нового метода определения остаточной емкости источника тока, основанного на акустической спектроскопии. Химические источники тока (ХИТ) достаточно давно стали основой электропитания автономной радиоэлектронной аппаратуры (РЭА), эксплуатационные характеристики которой во многом определяются электрическими параметрами и сохраняемостью ХИТ. Вопрос оценки текущего состояния любого типа химических источников тока является чрезвычайно важным с точки зрения возможности их использования в аппаратуре, к которой предъявляются требования высокой надежности. Такая оценка, в первую очередь, должна давать информацию о степени разряженности предлагаемых к применению источников тока. В последние 10–15 лет большой научный и практический интерес вызывает проблема диагностики ХИТ, в особенности оценка состояния литиевых ХИТ с длительным сроком службы, как правило, применяемых для электропитания ответственных типов РЭА.

Такие характеристики первичных ХИТ, как напряжение разомкнутой цепи (НРЦ), напряжение под нагрузкой, разрядный ток могут быть измерены, но получить по их значениям достоверную информацию о состоянии исследуемого ХИТ в большинстве случаев затруднительно.

В случае литий-тионилхлоридных элементов эти характеристики могут быть использованы лишь при предварительном контроле для выявления явно дефектных источников тока. Несоответствие этих характеристик однозначно свидетельствует о непригодности ХИТ к эксплуатации. Напротив, соответствие этих характеристик паспортным данным свидетельствует об отсутствии явных дефектов, но не дает представления о внутреннем состоянии ХИТ. Это связано с тем, что напряжение разомкнутой цепи литий-тионилхлоридных элементов меняется с изменением степени разряженности очень незначительно, а на протяжении 90% времени разряда напряжение меняется всего на 10–15% [1]. При этом оно в большей степени зависит от запассивированности элемента, а не от степени разряженности. Попытки найти таким образом отбраковочный фактор не увенчались успехом. Таким образом, такие методы контроля раз-

ряженности ХИТ не могут быть применены к литий-тионилхлоридным элементам. Для последних требуется разработка самостоятельных подходов, в чем и заключается цель наших исследований.

В настоящее время для проверки состояния ХИТ достаточно широко используются микрокалориметрические измерения, импедансная и шумовая спектроскопия. Импедансная спектроскопия является весьма информативным и чувствительным методом неразрушающего контроля ХИТ, поскольку она позволяет определить как общее комплексное сопротивление исследуемого объекта, так и отдельные входящие в него составляющие, параметры которых непосредственно связаны с внутренним состоянием источника тока [2–6].

Использование для диагностики спектроскопии электрохимических шумов также может предоставить информацию о степени разряженности ХИТ [7–11], так как по мере разряда и саморазряда меняется состояние и состав электродов, меняется степень микрогетерогенности и макрогетерогенности, локальной или общей запассивированности электродов, что отражается на флуктуациях напряжения. Все это находит отклик в виде соответствующего изменения шумов. Существенным достоинством метода спектроскопии электрохимических шумов является то, что проведение измерений с целью анализа внутренних физико-химических процессов, характеризующих текущее состояние ХИТ, не предполагает какого-либо возмущения электрохимической системы внешними зондирующими сигналами.

Эффективность оценки состояния источников тока можно существенно повысить за счет привлечения принципиально новых подходов к диагностике ХИТ, основанных на включении в рассмотрение электрических и акустических откликов на воздействующие импульсные и волновые акустические (механические) сигналы.

Целесообразность этого подхода объясняется тем, что в процессе разряда изменяется физико-химическая структура элементов, их механические и электрические параметры, происходит внутреннее перераспределение масс. Эти явления могут быть обнаружены с помощью анализа электрических и механических откликов на акустические воздействия, а также детальным исследованием внутренней структуры методами ультразвуковой дефектоскопии [12]. Есть основания полагать,

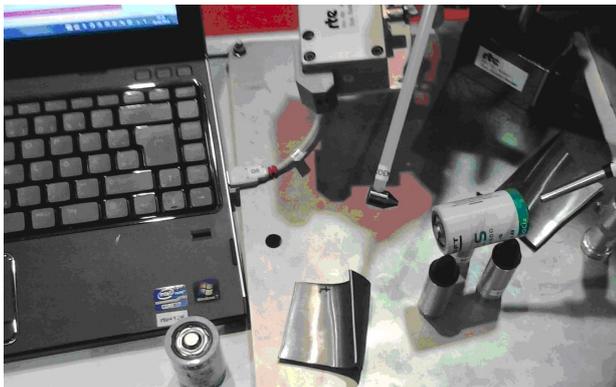


Рисунок 1. Общий вид экспериментальной установки для изучения акустических (механических) импульсных воздействий на источник тока.

что в процессе разрядки изменяются параметры акустической эмиссии, которые после регистрации можно использовать для диагностики ХИТ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

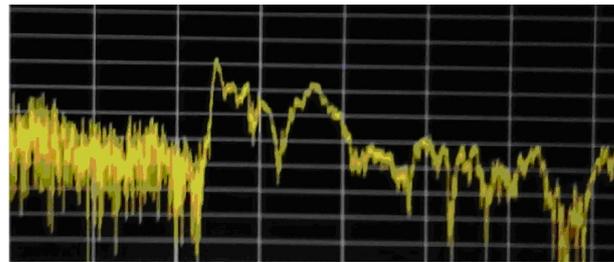
Исследования проводились на разработанной нами установке, включающей прибор акустического контроля Sonic TC компании RTE (рисунок 1).

Установка включает приспособление для размещения ХИТ с контактной группой, высокоточный аналого-цифровой 24-разрядный преобразователь типа ADDA1771, установки для стандартизированных импульсных механических воздействий, а также ноутбук для предварительной обработки, регистрации и хранения данных. В процессе экспериментов регистрировались высокоточные данные о напряжении разомкнутой цепи (НРЦ) ХИТ в двух режимах: без механических воздействий и с импульсными воздействиями. Анализировались данные НРЦ для литий-тионилхлоридных элементов, находящихся в разной степени разряженности.

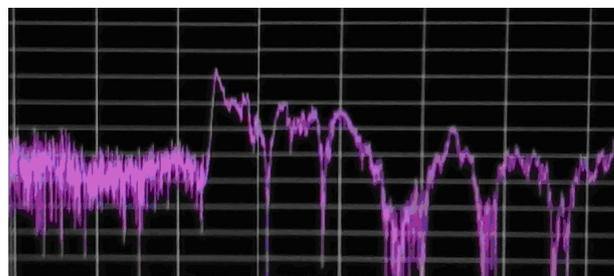
Литий-тионилхлоридный элемент, как механическая и электрическая система, обладает набором электрических параметров, собственной резонансной кривой и амплитудно-частотной характеристикой (АЧХ). По мере разрядки ХИТ эти показатели изменяются. Они заметно реагируют на любые изменения механических и электрических параметров источника, физико-химической структуры, на перераспределение масс, что позволяет использовать это для оценки состояния ХИТ.

В процессе разряда элемента количество твердых продуктов восстановления тионилхлорида возрастает (соли, оксиды, оксохлориды лития). Для неразряженного и частично разряженного состояния в условиях акустического воздействия это приводит к различной степени изменения напряжения и тока на стандартной нагрузке.

Кроме того, реакция системы на прохождение акустической волны для разной степени разряженности литий-тионилхлоридного источника тока будет различной, поскольку в процессе работы происходит изменение концентрации электролита, что приводит к изменению его плотности, количества твердых продуктов реакции на поверхности обоих электродов, а также изменение



(a)



(b)

Рисунок 2. Пример АЧХ, рассчитанной по акустическому отклику ХИТ на ударное воздействие: (a) — батарея новая, (b) — батарея разряженная.

температуры и, как следствие, изменение энергии активации токообразующих процессов.

Видно (рисунок 2), что форма АЧХ разряженной батареи существенно отличается от АЧХ новой батареи. Это доказывает эффективность использования акустических методов для получения надежных информативных откликов. В первую очередь это касается характерных изменений напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) и соответствующего изменения амплитудно-частотных характеристик исследуемого объекта.

Для дальнейшей математической обработки результатов использовался алгоритм, изложенный в работе [13]. Подобная обработка позволяет проводить мониторинг физико-химического состояния ХИТ.

Исследования проводились на партии из 80 штук элементов типа LS-33600 (фирма SAFT, Франция).

Для выявления наиболее информативных параметров, которые могут эффективно использоваться в качестве корреляторов текущего состояния ХИТ, анализировались статистические характеристики длительных записей НРЦ источников тока с различной степенью разряженности. Такие записи были получены как без акустических воздействий, так и в режиме акустических воздействий различной формы. Для реализации акустической спектроскопии разработан программно-алгоритмический комплекс [14], позволяющий проводить анализ и выбор оптимальной частоты дискретизации, сравнение и отбор экспериментальных данных для последующей обработки, визуализацию и измерение параметров откликов ХИТ на импульсные воздействия, позволяющие обнаруживать участки трассы, характеризующиеся резким изменением амплитуды (градиентом) сигнала, и выделить короткие импульсы.

Процедуры оценки связи между измеренными параметрами полосовой фильтрации, параметрами откликов на импульсные воздействия и степенью разряженности источника тока позволяют существенно снизить

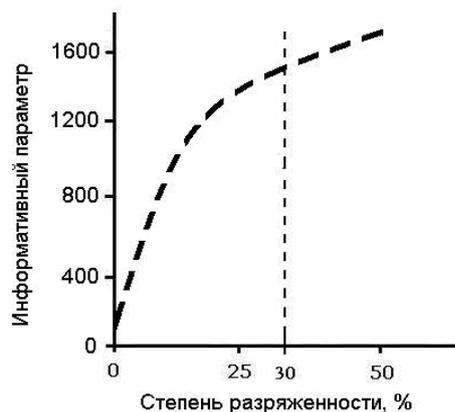


Рисунок 3. Корреляционная зависимость, полученная в результате акустических воздействий на ХИТ.

объем анализируемых данных и свести их к ограниченному числу параметров, тесно связанных с состоянием ХИТ.

Перевод всей партии ХИТ в иное состояние производился в результате контролируемого частичного разряда номинальным током. Таким образом открывается возможность изучить поведение ХИТ в различных состояниях, соответствующих степеням разряженности от 0 до 100%. Следует отметить, что подобный пошаговый перевод ХИТ из одного состояния в другое с регистрацией необходимых спектральных характеристик требует выдержки паузы после каждого шага в течение около 2–3 месяцев для воспроизведения режима хранения источников тока.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При малых степенях разряженности, наиболее интересных потребителю (менее 30%), импедансная спектроскопия не дает информации о степени разряженности элемента, но она является надежным методом отбраковки ХИТ, имеющих большую степень разряженности, то есть позволяет осуществлять некий входной контроль [15]. Для осуществления диагностики ХИТ в диапазоне малых степеней разряженности возможно использовать результаты шумовой спектроскопии [16].

Использование акустической спектроскопии, где корреляционные зависимости монотонны и имеют большую крутизну, позволяет достоверно определять степень разряженности источников тока, которые не были подвергнуты отбраковке по результатам импедансной спектроскопии.

Использование акустической спектроскопии позволяет достоверно определять степень разряженности источников тока в области малых и ультрамалых степеней разряженности, где корреляционные зависимости монотонны и имеют большую крутизну (рисунок 3).

4. ВЫВОДЫ

Акустическая спектроскопия, как показали проведенные исследования, позволяет различать характеристические параметры у ХИТ с различными сроками хранения и степенью разряженности. Систематические исследования влияния акустического воздействия на ХИТ дали возможность разработать методику их диагностики, позволяющую определять состояние источника в любое время работы. Данный метод диагностики ХИТ не только дополняет известные методы, но и имеет ряд ожидаемых преимуществ:

- высокая достоверность оценки состояния ХИТ, особенно при малых уровнях разряженности;
- высокий уровень точности измерений;
- оперативность проведения диагностики.

В дальнейшем возможно в рамках акустического подхода исследовать другие методы акустической спектроскопии в диагностике ХИТ, например, анализ влияния акустических (ультразвуковых) монохроматических воздействий на изменение электрических характеристик ХИТ, контроль акустической эмиссии, применение ультразвуковой импульсной дефектоскопии и импульсной ультразвуковой дефектоскопии ХИТ.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соболев В, Соколов М и Родин М 2010 *Компоненты и Технологии* **108** 124–6
2. Луковцев В П, Ротенберг З А, Дрибинский А В, Максимов Е М и Урьев В Н 2005 *Электрохимия* **41** 1234–38
3. Луковцев В П и Дрибинский А В 2018 *Электрохимическая энергетика* **18** 20–25
4. Lukovtsev V P, Petrenko E M, Dribinskii A V, Maksimov E M and Grafov B M 2017 *Electrochemical energy* **17** 3–8
5. Macdonald D D 2006 *Electrochimica Acta* **51** 1376–88
6. Rahmoun A, Loske M and Rosin A 2014 *Energy Procedia* **46** 204–13
7. Astafev E A 2018 *J Solid State Electrochem* **22** 3569–77
8. Astafev E A 2019 *J Solid State Electrochem* **2** 389–96
9. Astafev E A 2019 *J Solid State Electrochem* **23** 1493–1504
10. Петренко Е М и Луковцев В П 2018 *Электрохимическая энергетика* **18** 84–90
11. Петренко Е М, Луковцев В П и Петренко М С 2018 *Электрохимическая энергетика* **18** 77–83
12. Шубик Б М, Луковцев В П, Бобов К Н и Бениаминова С М 2018 *Электрохимическая энергетика* **18** 13–19
13. Klyuev A L, Grafov B M, Davydov A D, Lukovtsev V P and Petrenko E M 2019 *J Solid State Electrochem.* **23** 497–502
14. Шубик Б М и Луковцев В П 2018 *Электрохимическая энергетика* **18** 113–121
15. Petrenko E M and Semenova V A 2021 *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences* **1** 116–95
16. Petrenko E M and Semenova V A 2021 *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences* **4** 136–43

Влияние концентрации дефектов в графене на емкость двойного слоя в водных растворах: DFT-моделирование

С. В. Павлов, В. А. Кисленко и С. А. Кисленко

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

E-mail: sergey.v.pavlov@phystech.edu

Статья поступила в редакцию 31 июля 2023 г.

Аннотация. Суперконденсаторы являются перспективным типом электрохимических устройств, в первую очередь, благодаря их высокой удельной мощности. При этом, основным их недостатком является низкая удельная энергоемкость, которая может быть увеличена за счет разработки электродного материала с высокой площадью поверхности, например, на основе графена. Главный недостаток графена в этой связи — его низкая квантовая емкость, лимитирующая емкость межфазной границы электрод–электролит. В данной работе изучена возможность повышения удельной емкости межфазной границы графен–электролит за счет создания внутренних дефектов в графене: единичных вакансий и дефектов Стоуна–Уэльса. Рассчитана дифференциальная квантовая емкость графена с различной концентрацией дефектов как функция смещения энергии Ферми относительно точки Дирака при зарядке поверхности. Показано, что с ростом концентрации единичных вакансий интегральная емкость растет, выходя на плато со значением порядка $18 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ при концентрации более 0.6 нм^{-2} . Дефекты Стоуна–Уэльса менее эффективны для увеличения интегральной емкости межфазной границы. Емкость составляет порядка $9\text{--}10 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ при концентрации дефектов $\sim 1 \text{ нм}^{-2}$. Также в работе показано влияние концентрации дефектов на константу скорости внешнесферного электронного переноса, являющейся ключевой стадией во многих электрохимических устройствах. <https://doi.org/10.33849/2023111>

1. ВВЕДЕНИЕ

Двойнослойные суперконденсаторы являются устройствами аккумуляции энергии, занимающие нишу между аккумуляторами и традиционными конденсаторами. Основными преимуществами суперконденсаторов являются их высокая удельная мощность ($500\text{--}30\,000 \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$) [1, 2], высокое количество циклов заряда–разряда (более миллиона) [3, 4]. Эти преимущества связаны с поверхностным механизмом накопления энергии, обеспечивающимся адсорбцией ионов на поверхности электрода [4]. Поверхностный механизм обуславливает и главный недостаток таких устройств, состоящий в их низкой удельной плотности энергии по сравнению с традиционными аккумуляторами ($2\text{--}8 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$) [2].

В связи с этим, актуальны научные и промышленные исследования, направленные на увеличение плотности энергии суперконденсаторов. Максимальная плотность энергии может оцениваться согласно уравнению: $E = 0.5 \cdot C \cdot V^2$, где C — емкость суперконденсатора, V — приложенное напряжение. Как правило, емкость определяется в основном активным материалом электрода, а напряжение ограничено электрохимической стабильностью электролита [4, 5].

Для увеличения емкости двойного электрического слоя используются различные пористые углеродные материалы, обладающие высокой площадью поверхности. При этом, при использовании тонкостенных углеродных наноструктур, состоящих из однослойных или малослойных графеновых структур, обнаруживается удивительно низкая удельная емкость, порядка $5 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ [6, 7], что заметно меньше удельной емкости, наблюдаемой на стеклоуглероде и металлах. Этот эффект объясняется так называемой квантовой емкостью графена, связанной с его низкой плотностью электронных состояний вблизи уровня Ферми [7–9].

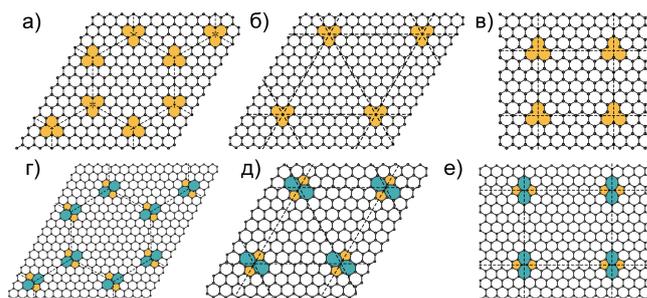


Рисунок 1. Изображение (а–в) единичных вакансий и (г–е) дефектов Стоуна–Уэльса, формирующую шестиугольную (а, г), треугольную (б, д) и прямоугольную (в, е) суперрешетки.

Для увеличения квантовой емкости графена, используется допирование графена примесными атомами. Как было показано ранее [10], допирование электродов азотом приводит к существенному росту удельной емкости суперконденсаторов на основе графеноподобных материалов за счет роста квантовой емкости поверхности. Также исследовались и другие гетероатомы, такие как бор, фосфор, сера, кремний [8, 9]. С помощью квантово-химических расчетов показано, что примесные атомы могут увеличивать плотность электронных состояний вблизи энергии Ферми, что приводит к увеличению квантовой емкости.

Помимо примесных атомов и функциональных групп, неоднократно было показано, что внутренние дефекты поверхности графена также могут создавать электронные состояния вблизи уровня Ферми [11–13]. Причем, эти состояния локализованы в пространстве, что экспериментально подтверждается, например, для единичных вакансий с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии [14] и сканирующей туннельной микроскопии [15].

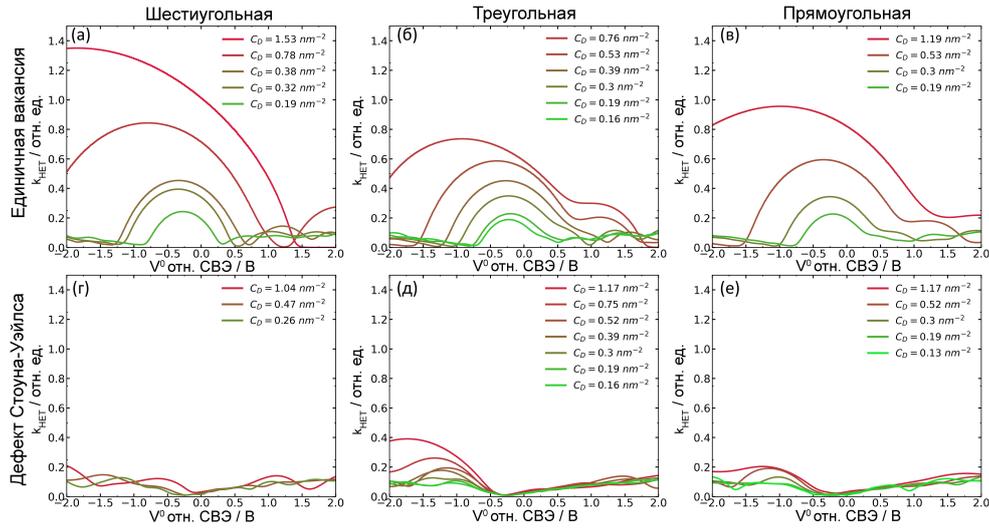


Рисунок 2. Константа скорости внешнесферного неадиабатического переноса на поверхности графена, содержащего (а–в) единичную вакансию, (г–е) дефект Стоуна–Уэльса, в зависимости от стандартного потенциала редокс-пары V^0 . Дефекты упорядочены в суперрешетки: (а, г) — гексагональная, (б, д) — треугольная, (в, е) — прямоугольная.

В частности, ранее исследовался ряд внутренних дефектов поверхности графена на его квантовую емкость [16] и кинетику электронного переноса [11, 17]. Однако эффект концентрации дефектов остался за рамками этих исследований. При этом, в работах показано, что влияние дефектов может иметь нелинейный характер из-за взаимодействия близкорасположенных дефектов [18, 19].

В данной работе исследуется влияние концентрации единичных вакансий и дефектов Стоуна–Уэльса, расположенных в виде периодической суперрешетки с разной геометрией: шестиугольной, треугольной и прямоугольной.

2. ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование в рамках теории функционала плотности (DFT — density functional theory) производилось с использованием программного пакета VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) [20]. Использовался метод проектора присоединенных плоских волн и приближение обобщенного градиента (GGA — general gradient approximation) для описания обменно-корреляционного взаимодействия в форме PBE [21]. Использовалась стандартная версия PAW-PBE псевдопотенциала для углерода с 4 валентными электронами. Энергия обрезания базиса плоских волн была равна 500 эВ в процессе геометрической оптимизации и 700 эВ при расчетах с фиксированной геометрией для получения энергии системы и расчета электронной структуры. Используемые приближения показывают хорошее согласие расчетной постоянной решетки графена, составляющей 0.2458 нм, с экспериментальным значением 0.246 нм [22]. Расчеты электронной структуры производились с использованием k-сетки Монкхорста–Пака [23] с размерностью от 5 x 5 x 1 до 45 x 45 x 1 в зависимости от размера системы. Выбор k-сетки был обусловлен сходимость плотности электронных состояний по этому параметру. Критерий сходимости по энергии составлял 10^{-6} эВ.

Рассматривались два типа дефектов поверхности графена: единичная вакансия и дефект Стоуна–Уэльса. Рассмотрены структуры, в которых данные дефекты формируют три различных вида суперрешетки: шестиугольную, треугольную и прямоугольную. На рисунке 1 приведены фрагменты графенового листа с различными суперрешетками дефектов. Концентрация дефектов варьировалась в диапазоне от 0.16 нм^{-2} до 1.5 нм^{-2} с помощью изменения размера расчетной суперячейки и периода суперрешетки дефектов. Размеры расчетных ячеек вдоль плоскости графена составляли от $9.8 \text{ \AA} \times 9.8 \text{ \AA}$ до $24.6 \text{ \AA} \times 24.6 \text{ \AA}$. Длина ячейки вдоль направления, перпендикулярного плоскости графена, составляла 20 \AA .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Константа скорости внешнесферного переноса электрона

Используя модель Герिशера [24] и концепцию квантовой емкости графена [11, 25], была количественно оценена константа скорости внешнесферного электронного переноса с поверхности графена в условиях нулевого перенапряжения, содержащего дефекты, согласно уравнению:

$$k_{HET} = \frac{2\pi|H|^2}{\hbar} \Delta z \int_{-\infty}^{\infty} W_{ox}(E) f(E - E_F) \rho(E) dE, \quad (1)$$

где H — матричный элемент Гамильтониана, W_{ox} — распределение частиц в окисленной форме, на которые происходит перенос электрона, $f(E)$ — распределение Ферми, $\rho(E)$ — плотность электронных состояний поверхности электрода, E_F — энергия Ферми материала электрода. Подробнее методология учета квантовой емкости при смещении уровня Ферми при контакте электрода с электролитом, содержащим окислительно-восстановительную пару, приведена в работе [11]. Рассматривался диапазон потенциалов от -2 В до 2 В относительно стандартного водородного

электрода (СВЭ). Емкость двойного слоя C_{EDL} полагалась равной $20 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$, температура — 300 К . Значение абсолютного потенциала стандартного водородного электрода было взято равным 4.5 В [26, 27].

На рисунке 2 представлены зависимости константы скорости гетерогенного переноса электрона k_{HET} в зависимости от потенциала электрода относительно СВЭ для различных концентраций дефектов и различной геометрии суперрешетки. Из полученных зависимостей видно, что в случае единичных вакансий с ростом концентрации дефектов константа скорости существенно растет, при этом расширяется диапазон потенциалов, в которых наблюдается увеличение константы скорости переноса электрона. Для наименьшей рассмотренной концентрации наблюдается достаточно узкий диапазон потенциалов, в котором наблюдается электрокаталитический эффект, проявляется его селективная природа, как это было показано ранее в работе [11]. При увеличении концентрации дефектов увеличивается квантовая емкость графена, что приводит к более медленному изменению заселенности уровней при изменении потенциала. Таким образом, уменьшается селективность электрокатализа и гетерогенный перенос электрона ускоряется в более широком диапазоне потенциалов. При этом, наблюдается слабая зависимость от геометрии суперрешетки, в которую выстроены единичные вакансии.

В случае дефектов Стоуна–Уэльса кинетика переноса слабо зависит от концентрации дефектов за исключением треугольной суперрешетки. В этом случае наблюдается рост константы скорости переноса электрона в диапазоне от -2 В до -0.5 В приблизительно в 4 раза в случае концентрации дефектов равной 1.17 нм^{-2} по сравнению с концентрацией равной 0.16 нм^{-2} .

3.2. Квантовая емкость графена с дефектами

Общая дифференциальная емкость межфазной границы графен–электролит C_{Σ} может быть определена через квантовую емкость графена C_Q , зависящую от электронных свойств поверхности и классическую емкость двойного слоя C_{EDL} , согласно уравнению [28]:

$$\frac{1}{C_{\Sigma}} = \frac{1}{C_Q} + \frac{1}{C_{EDL}}. \quad (2)$$

При этом, общее падение потенциала на межфазной границе V_{Σ} может быть также разбито на две составляющие: $V_{\Sigma} = V_Q + V_{EDL}$, где V_Q — локальное падение потенциала в графене и V_{EDL} — падение потенциала в двойном слое. Локальное падение потенциала в графене отражает смещение уровня Ферми на величину $-|e|V_Q$ и связано с поверхностным зарядом графена σ [28, 29]:

$$\sigma = \frac{|e|}{S} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(E)(f(E) - f(E + |e|V_Q))dE, \quad (3)$$

где S — площадь поверхности графена, e — элементарный заряд. Тогда дифференциальная емкость двойного слоя и дифференциальная квантовая емкость определяются следующими соотношениями:

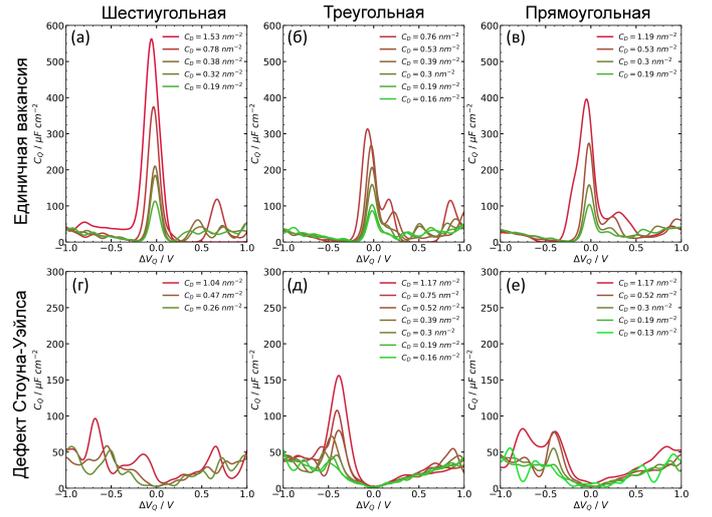


Рисунок 3. Зависимость дифференциальной квантовой емкости от изменения напряжения на графене, содержащем (а–в) единичную вакансию и (г–е) дефектов Стоуна–Уэльса, формирующих шестиугольную (а, г), треугольную (б, д) и прямоугольную (в, е) суперрешетки.

$$C_Q = \frac{d\sigma}{dV_Q} \quad (4)$$

$$C_{EDL} = \frac{d\sigma}{dV_{EDL}} \quad (5)$$

Емкость двойного слоя C_{EDL} полагалась постоянной в работе и не зависящей от потенциала [28], и была равна $20 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$. Это значение соответствует типичному значению для водных растворов.

На рисунке 3 приведена дифференциальная квантовая емкость в зависимости от смещения потенциала графена от потенциала нулевого заряда ΔV_Q для единичной вакансии и дефекта Стоуна–Уэльса в различной концентрации и различной геометрии суперячейки. Для единичных вакансий дифференциальная емкость имеет максимум вблизи потенциала нулевого заряда, что связано с положением локализованного электронного состояния, образующегося при удалении атома углерода, вблизи уровня Ферми, как это показано, например, в работах [11, 17]. При этом, дифференциальная квантовая емкость растет с ростом концентрации вакансий, достигая значения порядка $300\text{--}400 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ при концентрации порядка 1 нм^{-2} . Также можно заметить уширение и смещение пика вблизи потенциала нулевого заряда при увеличении концентрации дефектов, что вероятно связано с их взаимодействием и нарушением электрон-дырочной симметрии [30]. Наблюдается слабая зависимость от геометрии суперрешетки, так же как это было для константы скорости гетерогенного переноса электрона, обсуждаемой в разделе 3.1. В случае дефекта Стоуна–Уэльса пиковые значения квантовой емкости не превышают $150 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$. Наибольшая зависимость от концентрации наблюдается для треугольной суперрешетки, так же как и в случае с константой переноса электрона (см. рисунок 2(д)).

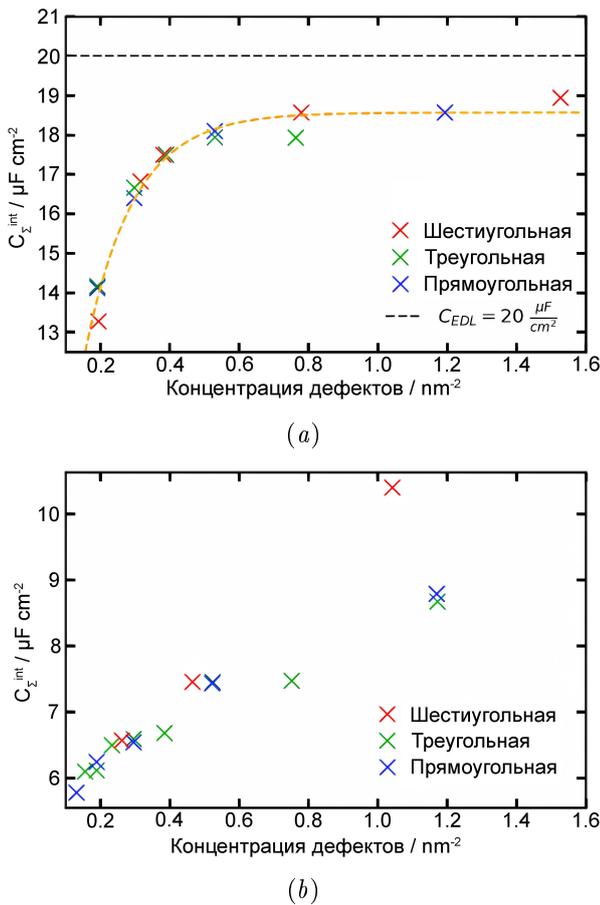


Рисунок 4. Зависимость интегральной емкости графена, содержащего (a) единичные вакансии и (b) дефекты Стоуна–Уэльса, упорядоченные в обоих случаях в виде суперрешетки. Желтая пунктирная линия служит только ориентиром для глаз.

Также была рассчитана интегральная емкость межфазной границы графен–электролит из значений дифференциальной емкости путем интегрирования в диапазоне потенциалов ± 0.6 В (что соответствует диапазону стабильности воды в симметричном суперконденсаторе, $V_{EW} = 1.2$ В):

$$C_{\Sigma}^{int} = \frac{1}{V_{EW}} \int_{-V_{EW}/2}^{V_{EW}/2} C_{\Sigma}(V_{\Sigma}) dV_{\Sigma} \quad (6)$$

Результаты представлены на рисунках 4(a) и (b) для единичной вакансии и дефекта Стоуна–Уэльса, соответственно. На рисунке 4(a) наблюдается нелинейная зависимость интегральной емкости с выходом на плато в области $18\text{--}19 \mu\text{F cm}^{-2}$, почти достигая значения классической емкости двойного слоя, равной $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ (отмечена на рисунке 4(a) черной пунктирной линией), при концентрациях единичных вакансий более 0.6 nm^{-2} . Зависимости от геометрии суперрешетки, в которую выстроены единичные вакансии, не наблюдается.

Для дефекта Стоуна–Уэльса результаты расчетов интегральной емкости приведены на рисунке 4(b). В рассмотренной области концентраций наблюдается рост интегральной емкости с 6 до $\sim 9\text{--}10 \mu\text{F cm}^{-2}$.

При этом, наибольшее значение наблюдается для шестиугольной суперрешетки.

4. ВЫВОДЫ

С помощью расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) исследовано влияние концентрации единичных вакансий и дефектов Стоуна–Уэльса в графене на кинетику электронного переноса с его поверхности в широком диапазоне потенциалов от -2 В до 2 В относительно стандартного водородного электрода. Обнаружено увеличение константы переноса электрона при увеличении концентрации дефектов, а также расширение области электрокатализа, что уменьшает его селективность.

Кроме того, исследовано влияние концентрации дефектов на дифференциальную и интегральную емкости. Показано, что единичные вакансии существенно увеличивают дифференциальную квантовую емкость графена в области около потенциала нулевого заряда. При этом дефект Стоуна–Уэльса влияет на квантовую емкость слабее. Это сказывается на интегральной емкости межфазной границы электрод–электролит, посчитанной для водных растворов. Показано, что единичные вакансии сильнее увеличивают емкость межфазной границы графена с водным электролитом, чем дефекты Стоуна–Уэльса ($18\text{--}19 \mu\text{F cm}^{-2}$ для единичных вакансий против $9\text{--}10 \mu\text{F cm}^{-2}$ для дефектов Стоуна–Уэльса). Это делает использование этого типа дефектов перспективным в области дизайна наноконденсаторных материалов с малослойными и однослойными графеновыми структурами для суперконденсаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lu M 2013 *Supercapacitors: materials, systems, and applications* (John Wiley & Sons)
- Simon P and Gogotsi Y 2008 *Nat. Mater.* **7** 845–854
- Miller J R and Simon P 2008 *Electrochem. Soc. Interface* **17** 31
- Schütter C, Pohlmann S and Balducci A 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1900334
- Béguin F, Presser V, Balducci A and Frackowiak E 2014 *Adv. Mater.* **26** 2283–2283
- Arruda T M, Heon M, Presser V, Hillesheim P C, Dai S, Gogotsi Y, Kalinin S V and Balke N 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 225–231
- Zhang L L et al 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 9618–9625
- Xu Q, Yang G, Fan X and Zheng W 2019 *ACS Omega* **4** 13209–13217
- Mousavi-Khoshdel M, Targholi E and Momeni M J 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 26290–26295
- Chen J et al 2016 *Angew. Chem., Int. Ed.* **55** 13822–13827
- Kislenko V A, Pavlov S V and Kislenko S A 2020 *Electrochim. Acta* **341** 136011
- Luican-Mayer A et al 2016 *2D Mater.* **3** 031005
- Ijäs M, Ervasti M, Uppstu A, Liljeroth P, Van Der Lit J, Swart I and Harju A 2013 *Phys. Rev. B* **88** 075429
- Meyer J C, Kisielowski C, Erni R, Rossell M D, Crommie M and Zettl A 2008 *Nano Lett.* **8** 3582–3586
- Ugeda M M, Brihuega I, Guinea F and Gómez-Rodríguez J M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 096804
- Kislenko V A, Pavlov S V, Fedorov M V and Kislenko S A 2021 *JETP Lett.* **114** 263–268
- Pavlov S V, Kislenko V A and Kislenko S A 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 18147–18155

18. Xu W Y, Zhang L Z, Huang L, Que Y D, Wang Y L, Lin X and Du S X 2019 *Chin. Phys. B* **28** 046801
19. Kumar K, Thakur R, Sharma M and Singh A 2017 *AIP Conf. Proc.* **1832** 050139
20. Kresse G and Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
21. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
22. Zhu H, Huang P, Jing L, Zuo T, Zhao Y and Gao X 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 2063–2068
23. Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
24. Gerischer H 1969 *Surf. Sci.* **18** 97–122
25. Sun S, Qi Y and Zhang T Y 2015 *Electrochim. Acta* **163** 296–302
26. Memming R 2015 *Semicond. Electrochem.* 49–64
27. Bard A J, Faulkner L R and White H S 2022 *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (John Wiley & Sons)
28. Zhan C, Neal J, Wu J and Jiang D e 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 22297–22303
29. Zhou Q, Ju W, Liu Y, Li J and Zhang Q 2020 *Appl. Surf. Sci.* **510** 145448
30. Neto A C, Guinea F, Peres N M, Novoselov K S and Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109

Математическая модель волнового эпидемического процесса при влиянии карантинных мер

С. А. Тригер¹ и А. И. Шнип²

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

² Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, Минск, Беларусь

E-mail: satron@mail.ru

Статья поступила в редакцию 11 августа 2023 г.

Аннотация. На основе дискретной модели распространения инфекции в замкнутой популяции показано возникновение эпидемических волн, связанных с усилением и ослаблением карантинных мер. Влияние карантинных мероприятий рассматривается на основе зависимости скорости передачи инфекции от времени, учитываемой индексом скорости передачи инфекции IG (infection growth). <https://doi.org/10.33849/2023112>

1. ВВЕДЕНИЕ

Большинство существующих моделей распространения инфекции описывают спонтанное развитие эпидемии и охватывают все ее этапы. Существует три основных типа таких моделей: модели SIS (susceptible–infected–susceptible или восприимчивые–инфицированные–восприимчивые), модели SIR (susceptible–infectious–removed или восприимчивые–инфицированные–выздоровевшие иммунные) и модели SEIR (susceptible–exposed–infectious–removed или восприимчивые–скрыто инфицированные–инфицированные–выздоровевшие иммунные). Первые восходят к пионерской работе [1] и исходят из предположения, что выздоровевшие люди могут сразу же снова заразиться. Модели SIR основаны на предположении, что выздоровевшие люди обладают иммунитетом и не могут повторно заражаться (см., например, [2, 3]). Модели SIS используются в математической эпидемиологии [4]. Перечисленные выше модели и их развитие рассмотрены в [5].

В настоящее время эти базовые модели разрабатываются с учетом вакцинации [6, 7]. Предлагаемая модель, а также модели SIR и SEIR предполагают иммунитет выздоровевших ([8, 9] и ссылки в них). Влияние ограниченного во времени иммунитета недавно подробно рассмотрено в [10], где предсказано появление второй эпидемической волны.

Стохастическая эпидемическая модель для моделирования передачи и распространения вируса COVID-19 внутри данной популяции в рамках одной или нескольких волн рассматривалась в [11]. В этой работе рассматривались также различные стратегии вмешательства, включая запреты на поездки, изоляцию, скрининг, тестирование, карантин и т.д., чтобы уменьшить передачу и распространение вируса COVID-19. Представленные результаты описывают одну волну инфекции COVID-19 в рассматриваемой популяции.

Однако влияние карантинных мероприятий на структуру волнового процесса последовательно не изучалось. В данной работе исследуется структура волнового течения эпидемии под влиянием карантинных мероприятий на основе реалистической модели эпидемического процесса, учитывающей длительное течение COVID-19 (запаздывание).

Необходимо подчеркнуть, что обычная для моделей SIR и SEIR, основанных на дифференциальных

уравнениях, возможность немедленного выздоровления недостаточно адекватна для описания длительных инфекций, в частности COVID-19. Существование производной по времени числа инфицированных dI/dt в этих моделях определяется, в частности, слагаемым $-\gamma I$ (где γ характеризует среднюю продолжительность заболевания). Следовательно, существует вероятность немедленного выздоровления, что противоречит данным о течении COVID-19. В этом исследовании рассматриваются некоторые особенности COVID-19, вытекающие из недавно предложенных независимо дискретных моделей эпидемии [12, 13]. Важной особенностью исследуемой модели является задержка, т.е. невозможность немедленного выздоровления при заболевании COVID-19 (см. [8, 12, 13]) из-за длительного вирусоносительства, что подтверждается статистикой клинических данных. В отличие от задержки, рассмотренной в [14], предложенная модель с задержкой подразумевает, что выздоровевший человек невосприимчив, и в этом отношении соответствует модели SIR, а не SIS. В то же время рассматриваемая модель задержки не предполагает выделения отдельной категории латентных вирусоносителей (см., например, модель SEIR с задержкой в [15]). Латентные вирусоносители могут без промедления заразить окружающих никогда не инфицированных людей и в этом отношении подобны инфекционным; поэтому в настоящем исследовании инфицированные и инфекционные не разделены, в отличие от модели SEIR.

Целью данной работы является изучение влияния временной изменчивости карантинных мероприятий на течение эпидемического процесса. Усиление и ослабление карантинных мероприятий регулируется государственными органами централизованно или в отдельных районах и городах в целях исключения недопустимого уровня заболеваемости и медицинской нагрузки, с одной стороны, и поддержания экономической и социальной активности на необходимом уровне, с другой стороны. Как показано в данной работе, процедуры, направленные на поддержание баланса между этими двумя необходимостями, приводят к возникновению эпидемических волн среди населения. Согласно статистическим данным о пандемии COVID-19, вызванной появлением нового вируса SARS-CoV-2 [16], такие волны наблюдались практически повсеместно.

Для простоты рассмотрим замкнутую популяцию, в которой карантинные мероприятия реализуются

по-разному: от усиления гигиенических мероприятий (маски, перчатки, дезинфекция), разработки и применения соответствующих вакцин, до закрытия некоторых предприятий, временной отмены транспортного сообщения при высоком уровне заболеваемости в крупных городах и введение других ограничений, приводящих к вынужденным экономическим потерям. Рассмотрение замкнутой популяции применительно к стране, области или городу само по себе является следствием карантинных ограничений, что не препятствует волновому течению болезни в замкнутой популяции, связанному с введением и отменой карантинных мероприятий в данной области. Достижение оптимального баланса между противоречивыми потребностями, упомянутыми выше, зависит от понимания влияния регулирования карантинных мер на эпидемический процесс.

Разработанная модель явно не учитывает появление новых штаммов, которые могут обладать высокой контагиозностью и способностью вытеснять доминирующий в популяции штамм [17]. В рамках разработанной модели этот процесс можно рассматривать и через конкретное изменение индекса IG .

2. ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Модель основана на предположении, что численный состав населения за время развития эпидемии изменяется незначительно (в том числе за счет эпидемической смертности). Также предполагается, что миграция инфицированных вирусом лиц в страну и из страны, а также между регионами в некоторых странах незначительна (что было практически реализовано введением карантинных мероприятий еще на ранней стадии пандемии COVID-19). Поскольку минимальный интервал времени, в течение которого фиксируются изменения в течении эпидемии, составляет одни сутки, будем рассматривать время t как дискретную целочисленную переменную, обозначающую номер дня от начала эпидемии. Такой подход был реализован в недавних исследованиях [12, 13], где он применялся для описания распространения эпидемического процесса с длительным течением заболевания, характерным для COVID-19. В этом случае длительное вирусносительство требует явного учета задержки в уравнениях, описывающих эпидемическую динамику. Эта особенность имеет место и при переходе к дифференциальной форме уравнений, когда время рассматривается как непрерывная переменная; однако, в отличие от базовых моделей SIR (и SEIR), обычно используемых для описания пандемии COVID-19, дифференциальные уравнения содержат задержку [8, 18]. Известно, что в зависимости от IG эпидемический процесс насыщается на определенном уровне, которым является некая доля охваченного заболеванием населения. Чем выше IG в модели, тем быстрее развивается эпидемия и быстрее достигается насыщение, при котором эпидемия заканчивается, а число инфицированных стремится к нулю. Как показывают доступные модели и статистические данные, время насыщения для COVID-19 составляет несколько лет при характерных параметрах IG для всех штаммов SARS-CoV-2. В то же время введение карантинных мероприятий позволяет резко снизить IG за значительно более короткие промежутки времени, чем время достижения насыщения, и обеспечить снижение числа одновременно

заболевших. Это позволяет снять некоторые ограничения, что необходимо для восстановления экономического роста и социальной активности. Однако снятие ограничений, в свою очередь, приводит к увеличению IG и увеличению числа заболеваний. А это требует воздействия на IG путем усиления карантинных мер (именно по этой причине в [12, 18] вместо IG использован термин “функция внешнего воздействия”). Таким образом, течение эпидемии имеет волнообразный характер. Ниже на основе дискретной модели с варьированием IG внешним управлением карантинными мероприятиями исследуется ход эпидемических волн. Отметим, что изменение IG в связи с карантинными мероприятиями изучалось в дискретной модели с задержкой [12] с целью выявления зависимости IG от времени путем сравнения со статистическими данными по заболеваемости COVID-19 в Австрии, Германии и Израиле. В этих странах на начальной стадии эпидемии в 2020 г. статистические данные о заболеваемости были собраны наиболее полно. В простом приближении для зависимости IG от времени достигнуто хорошее совпадение со статистическими данными по уменьшению заболеваемости и стабилизации общего числа заболевших. Однако процесс ослабления карантинных мер, практически реализованный в более поздний период развития COVID-19, не рассматривался; следовательно, изучаемые ниже эпидемические волны не были обнаружены. Также следует подчеркнуть, что дискретная во времени модель [12, 18] не была дискретизирована по количеству вовлеченных людей, которое рассматривалось как непрерывная переменная. Такая последовательная дискретизация выполнена в этом исследовании (как и в [13]) для модельного анализа эпидемических волн.

Далее приведем последовательный вывод основных уравнений дискретной модели эпидемического процесса. Пусть y_t — полное количество инфицированных к текущему моменту времени t (вовлеченных); u_t — количество не болеющих, т.е. не имеющих иммунитета (восприимчивых); z_t — количество заразных или заболевших, т.е. доля инфицированных и еще не выздоровевших; x_t — общее количество выздоровевших к моменту t , т.е. приобретших иммунитет (невосприимчивых); N_p — численность населения (например, населения страны или региона); k — вероятность передачи инфекции при однократном контакте от больного к здоровому (и не болевшему), т.е. человеку, не имеющему иммунитета; b — среднее по населению число различных контактов (т.е. без учета повторных контактов) или, в терминологии [12], опасных контактов в день. Для введенных величин очевидны следующие балансовые соотношения:

$$y_t = z_t + x_t, \quad (1)$$

$$u_t = N_p - y_t. \quad (2)$$

Вероятность w_t того, что один здоровый человек заразится в течение дня t , равна произведению вероятности заражения k для одного контакта, умноженной на число его контактов в день b и на вероятность того, что контакт с больным z_t/N_p происходит:

$$w_t = kb \frac{z_t}{N_p}. \quad (3)$$

Тогда количество заражений в сутки D_t (или скорость прироста числа зараженных) равно количеству не болевших, умноженному на эту вероятность:

$$D_t \equiv y_{t+1} - y_t = \langle u_t w_t \rangle \quad (4)$$

Здесь используется округление, обозначаемое $\langle \dots \rangle$. Поскольку произведение $u_t w_t$ содержит вероятность w_t , выраженную вещественным числом, для сохранения целочисленного результата (количества человек) необходимо путем стандартного округления отбросить дробную часть выражения. Подставляя уравнения (2) и (3) в (4), получаем

$$y_{t+1} = y_t + \left\langle kbz_t \left(1 - \frac{y_t}{N_p}\right) \right\rangle. \quad (5)$$

Отметим также, что параметры k и b в модели фигурируют только в виде произведения. Поэтому их произведение можно рассматривать как единый параметр, для которого введем обозначение

$$\lambda_{kb} \equiv kb \quad (6)$$

и будем использовать термин индикатор роста инфекции (IG — индикатор роста). В основе рассматриваемой модели лежит положение о конечном времени контактиозного состояния инфицированного человека, согласно которому индивидuum после инфицирования и небольшого латентного периода может передавать инфекцию при контактах с окружающими в течение определенного периода τ дней, который определяет среднюю продолжительность контактиозного состояния. Под числом зараженных z_t понимается количество людей, находящихся в этом состоянии в момент времени t . Средняя продолжительность контактиозного состояния была установлена в [13] путем сравнения данных моделирования со статистическими данными о заболеваемости COVID-19 в Германии в начальный период эпидемии. Наилучшее соответствие данных моделирования и эмпирических данных было достигнуто при $\tau = 14$. Это значение τ также принято в данной работе.

Для начальной фазы эпидемии, $t \in [0, 1, 2, \dots, \tau]$ число инфицированных равно числу заболевших (еще никто не выздоровел), т.е.

$$z_t = y_t. \quad (7)$$

Затем из уравнения (5) с учетом (6), (7) для этого этапа получаем дискретную форму стандартной модели SIR [12, 13]:

$$y_{t+1} = y_t + \left\langle \lambda_{kb} z_t \left(1 - \frac{y_t}{N_p}\right) \right\rangle \text{ для } t \in [0, 1, 2, \dots, \tau]. \quad (8)$$

Для фазы развитой эпидемии ($t > \tau$) количество заразных на данный момент z_t равно количеству инфицированных к этому моменту за вычетом числа уже выздоровевших к данному моменту, т.е.

$$z_t = y_t - y_{t-\tau}. \quad (9)$$

Для данного этапа развития эпидемии, подставив z_t из (9) в соотношение (5), получим уравнение в целых числах для общего числа инфицированных y_t по дням t :

$$y_{t+1} = y_t + \left\langle \lambda_{kb}(y_t - y_{t-\tau}) \left(1 - \frac{y_t}{N_p}\right) \right\rangle \text{ для } t > \tau. \quad (10)$$

Таким образом, динамика развития эпидемии в данной модели делится на две фазы и описывается уравнениями (7) и (10) для начальной и развитой фаз эпидемии соответственно. Отметим, что уравнение (10) относится к разностным уравнениям с запаздывающим аргументом (см. для сравнения [19]), для которых характерны некоторые элементы памяти и колебательное поведение. Его также можно рассматривать как некий аналог уравнения Колмогорова–Петровского–Пискунова с запаздыванием и без учета диффузии [20]. Заметим, что для масштаба эпидемии, поражающей малую долю населения по сравнению с его общей численностью ($y_t \ll N_p$), последнее выражение в скобках в уравнении (10) можно заменить единицей. В результате получаем уравнение, для которого легко показать существование следующего однопараметрического множества решений: для любого отличного от нуля целого m_D (“квантового числа”) и IG в интервале $\lambda_{kb} \in \left[\frac{1}{\tau}, \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau m_D}\right]$

$$y_t = m_D \tau \quad (11)$$

является решением уравнения (10) в точке $N_p \rightarrow \infty$. Эти решения описывают малоинтенсивные эпидемические режимы, при которых число инфицированных согласно уравнениям (9), (11) остается без изменений

$$z_t = y_t - y_{t-\tau} = m_D \tau \quad (12)$$

за счет баланса постоянного и равного количества выздоровевших и инфицированных в сутки m_D . Будем называть такие режимы квазистационарными или спящими. Таким образом, в фазе низкой интенсивности при λ_{kb} , лежащем в окрестности $1/\tau$, достаточно длительное время может существовать спящий эпидемический режим, который при отклонении λ_{kb} вверх от этой окрестности трансформируется в новую восходящую волну, а при отклонении вниз эпидемия прекращается или переходит в менее интенсивный спящий режим. Понятно, что λ_{kb} может изменяться по мере развития эпидемии, так как значения его составляющих k и b справедливы только в начальной стадии эпидемии, не контролируемой санитарными (масками, перчатки, дезинфекция, вакцинация и др.) или более общими карантинными мерами. В дальнейшем по мере введения карантинных мер среднее число контактов b снижается. Кроме того, расширение применения санитарных мер снижает вероятность заражения k при контакте. Оба эти фактора приводят к уменьшению λ_{kb} . В дальнейшем, по мере улучшения ситуации и ослабления карантинных мер, это приведет к некоторому увеличению параметра λ_{kb} . Таким образом, на вариацию λ_{kb} влияют два фактора: первый — ограничения, введенные административно для борьбы с распространением эпидемий; второй фактор — самоограничения и карантинные мероприятия, проводимые самим населением из-за боязни заболеть. Последний фактор в решающей степени зависит от скорости заражения и количества заболевших в популяции. Чем выше эти параметры, тем большее количество самоограничений применяет население. Таким образом, существует обратная связь

между скоростью распространения эпидемии и IG в популяции. Существование этой связи включается в приведенную выше модель при рассмотрении зависимости параметра λ_{kb} от скорости числа заражений (т.е. от числа заражений в день $D_t \equiv y_{t+1} - y_t$, см. уравнение (4)) по следующему алгоритму. На начальном этапе эпидемии устанавливается фиксированное (“мирное”) значение $\lambda_{kb} = \lambda_{kb(0)}$. Если уровень заражения D_t в определенный день t_d достигает заданного критического значения D_U , административно вводятся карантинные мероприятия, которые в качестве реалистичного примера моделируются снижением λ_{kb} за заданный интервал времени T_d дней до нижней (карантинной) границы $\lambda_{kb(d)}$ по следующей сглаженной кривой

$$\lambda_{kb}(t) = (\lambda_{kb(0)} - \lambda_{kb(d)}) \cos^2\left(\frac{\pi(t - t_d)}{2T_d}\right) + \lambda_{kb(d)}. \quad (13)$$

Это новое значение $\lambda_{kb} = \lambda_{kb(d)}$ сохраняется до тех пор, пока темп роста заражения D_t в день t_u не станет меньше заданного нижнего значения $D_n = D_D$, после чего отмена карантинных ограничений и начало самоограничения граждан, которое моделируется постепенным увеличением λ_{kb} в течение заданного интервала времени T_u дней до верхнего (посткарантинного) предела $\lambda_{kb(u)}$ по следующей кривой

$$\lambda_{kb}(t) = (\lambda_{kb(u)} - \lambda_{kb(d)}) \sin^2\left(\frac{\pi(t - t_u)}{2T_u}\right) + \lambda_{kb(d)}. \quad (14)$$

Это новое значение λ_{kb} сохраняется, если скорость роста заражений D_t не превышает верхний предел D_U . При повторном превышении верхнего предела процесс повторяется с той разницей, что в формуле (14) вместо $\lambda_{kb(0)}$ в (13) используется $\lambda_{kb(u)}$. Описанный алгоритм с использованием булевых операторов был заложен в программу, численно реализующую модель (8)–(10), благодаря чему сценарии усиления или ослабления карантинных ограничений, а также темпы роста числа заражений формируются автоматически и определяются только параметрами алгоритма: $\lambda_{kb(0)}, \lambda_{kb(d)}, \lambda_{kb(u)}, T_d, T_u, D_D, D_U$.

3. ВОЛНОВОЙ ПРОЦЕСС: ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Ниже представлены результаты моделирования для популяции $N_p = 10^8$ (и для сравнения $N_p = 10^7$) при фиксированных значениях параметров $\tau = 14$, $\lambda_{kb(0)} = 0.18$, $\lambda_{kb(u)} = 0.08$, $\lambda_{kb(d)} = 0.015$, $T_d = 7$, $D_U = 4000$, $D_D = 100$. Исходным условием было появление в нулевой день 30 инфицированных граждан, т.е. $y_0 = 30$.

На рисунке 1 представлены результаты моделирования для периода выхода из карантина $T_u = 20$ дней. На вставке рисунка показана та же кривая для десятикратно большего периода. Мы видим, что эпидемическая динамика в этом случае представляет собой череду повторяющихся волн с постепенно нарастающим периодом продолжительностью около года. Эта закономерность остается практически неизменной до тех пор, пока число выздоровевших не достигнет заметной доли населения.

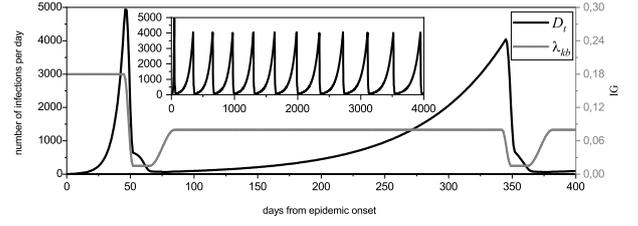


Рисунок 1. Результаты моделирования для параметров $N_p = 10^8$, τ , $\lambda_{kb(0)}$, $\lambda_{kb(u)}$, $\lambda_{kb(d)}$, T_d , D_U , D_D , y_0 указаны в тексте и на период выхода из карантина $T_u = 20$ дней.

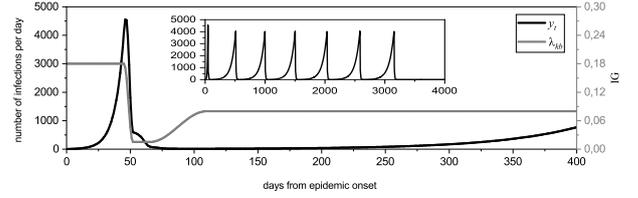


Рисунок 2. Результаты моделирования для параметра $T_u = 58$, остальные параметры такие же, как на рисунке 1. Осталось всего семь эпидемических волн.

При увеличении периода выхода из карантина до $T_u = 58$ дней эпидемическая ситуация заметно меняется: вместо огромного шлейфа повторяющихся волн остается всего шесть (см. рисунок 2). Однако это не означает, что эпидемия закончилась. Кривая на рисунке 2 после последней волны не достигает нуля, а продолжается на постоянном уровне $D_t = 10$ в течение времени, превышающего человеческую жизнь. Это вышеописанный спящий эпидемический режим, когда количество заражений в сутки равно количеству выздоровевших в сутки, что обеспечивает постоянное количество инфицированных.

Результаты моделирования увеличения периода выхода из карантина до $T_u = 61$ дня представлены на рисунке 3. На вставке показана та же кривая, что и на основном рисунке, но в логарифмическом масштабе по оси y . При этом повторные волны эпидемии отсутствуют, но она не прекращается, а переходит в спящий режим на постоянном уровне $D_t = 8$.

Наконец, эпидемия полностью прекращается при увеличении периода выхода из карантина до $T_u = 116$ дней, как показано на рисунке 4. Для наглядности на вставке показана та же кривая в крупном логарифмическом масштабе. Мы видим, что эпидемия завершается после короткого завершающего этапа, состоящего из череды кратковременных квазистационарных режимов, на 109-й день от начала эпидемии.

Из уравнения (10) и приведения его к дифференциальному виду (аналогично [18]) легко видеть, что имеет место подобие функций y_t/N_p (и, следовательно, инцидентности в день D_t) для разных значений популяции N_p , если значения D_D и D_U также приписаны к N_p . Напротив, количество волн уменьшается по мере уменьшения популяции, если все остальные параметры остаются неизменными. Соответствующая картина показана на рисунке 5 для популяции $N_p = 10^7$, но с теми же остальными параметрами, что и на рисунке 1.

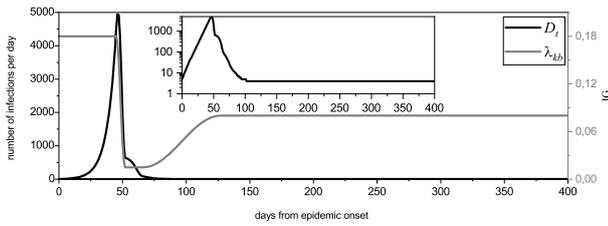


Рисунок 3. Дальнейшее увеличение времени выхода из карантина – $T_u = 61$. Остальные параметры такие же, как и выше. Волн нет, но эпидемия находится в спящем режиме.

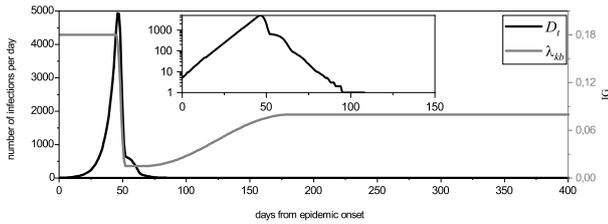


Рисунок 4. Время выхода из карантина увеличивается до $T_u = 116$ дней. Остальные параметры такие же, как и выше. Эпидемия заканчивается.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе дискретной модели развития эпидемий, вызванных долгоживущим возбудителем в больном организме, характерной, в частности, для COVID-19, рассмотрено влияние карантинных мероприятий на эпидемический процесс. Важными особенностями модели являются задержка, обусловленная невозможностью быстрого выздоровления (с переходом из инфекционного состояния в безопасное для окружающих) и дискретность не только во времени, но и в количестве людей, вовлеченных в процесс. Показано формирование эпидемических волн в результате временного поведения показателя роста. Эта вариация IG может возникать по разным причинам. В данной работе рассматривается механизм изменения индикатора роста, связанный с усилением и ослаблением карантинных мероприятий в зависимости от темпов эпидемии. Эти чередующиеся во времени мероприятия, основанные на рекомендациях и директивных распоряжениях официальных учреждений, являясь также стихийной реакцией населения на сложившуюся эпидемическую ситуацию, обусловлены двумя противоположно направленными целями: необходимостью предупреждения высокого уровня заболеваемости и стремлением поддержать социальную и экономическую деятельность. Изучена важная роль временного параметра, т.е. периода выхода из карантинных мероприятий, на течение эпидемического процесса. Выявлены условия перехода от волнового к квазистационарному развитию эпидемии. Установлена возможность квазистационарного течения эпидемии, когда число заболевших в сутки равно числу выздоровевших. Показано, что в рамках рассматриваемой модели эпидемия может быть полностью прекращена при достаточно большом периоде выхода из карантинных ограничений. Результаты сравниваются со случаем свободного течения эпидемии при исходно-фиксированном показателе роста и от-

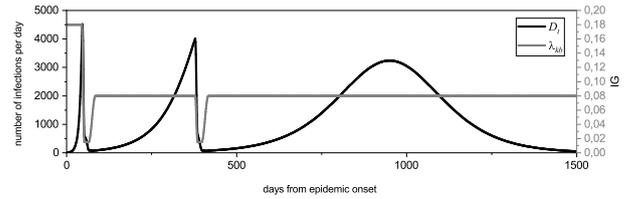


Рисунок 5. Развитие эпидемических волн для населения $N_p = 10^7$ и тех же параметров $\tau, \lambda_{kb(0)}, \lambda_{kb(u)}, \lambda_{kb(d)}, T_d, D_U, D_D, y_0, T_u = 20$ как на рисунке 1.

сутствии карантинных мероприятий. Конкретные расчеты проводились для популяций $N_p = 10^8$ (большая страна) и $N_p = 10^7$ (большой город). Благодаря упомянутому сходству результаты могут быть применены к разным размерам популяций. Выявлено, что эффективные карантинные мероприятия приводят к многократному снижению доли заболевших в охваченной эпидемией населении и сокращению общего времени эпидемии.

Изучение влияния карантинных мероприятий на структуру волнового процесса в известных авторам работах последовательно не проводилось. Следует однако отметить недавнюю работу [21], в которой была отмечена возможность возникновения эпидемических волн, но моделирование производилось в рамках непрерывной, не учитывающей запаздывания модели SIR. При этом рассматривалось множество штаммов, одновременно присутствующих в популяции. В данной работе исследуется структура волнового течения эпидемии под влиянием карантинных мероприятий на основе реалистической дискретной модели эпидемического процесса, учитывающей длительное течение COVID-19.

Полученные в работе результаты можно обобщить на более сложную ситуацию с учетом дополнительных источников возникновения эпидемических волн, инициированных например циркуляцией новых штаммов (см. [17], где рассматривалась модель замещения менее контагиозного штамма более контагиозным). При этом учитывался эффект вакцинации, как важный карантинный фактор.

Следует отметить, что математическое изучение эпидемических процессов имеет более чем вековую историю, представленную в ряде монографий (см., например, [8, 14]). Пандемия, связанная с появлением и распространением вируса SARS-CoV-2 в конце 2019 года и инфекцией COVID-19, дала толчок к развитию существующих и появлению новых моделей протекания эпидемических процессов. Возможности компьютерного моделирования позволили получить большое число практически важных результатов и сформулировать, наряду с учетом детально собираемых и обрабатываемых статистических данных, обобщенных в [16], полезные стратегии введения, усиления и ослабления карантинных мероприятий. Работа по изучению распространения вируса и его штаммов активно продолжается, новые публикации, посвященные различным аспектам и особенностям распространения COVID-19, с момента объявления пандемии Всемирной организацией здравоохранения в 2020 году исчисляются сотнями (см. [21–26] и цитируемую в них литературу).

Рассматриваемая модель призвана расширить наши представления о систематических особенностях распространения эпидемий и может быть полезна при прогнозировании характера волновых эпидемических процессов при смене штаммов [17].

Модель может быть использована министерствами здравоохранения, региональными государственными органами по борьбе с эпидемией COVID-19 и другими длительными эпидемическими процессами, а также медиками-инфекционистами при планировании карантинных и других противоэпидемических мероприятий.

БЛАГОДАРНОСТИ

С.А. Тригер выражает благодарность А.М. Игнатову, врачу-инфекционисту доктору М. Караваевой и докторам клиники Charité (Берлин) за множество полезных обсуждений. А.И. Шнип выражает благодарность за частичную поддержку его работы Белорусскому республиканскому фонду Фундаментальные исследования, грант № Т22УЗБ-066.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ross R 1910 *The prevention of Malaria* (New York: Dutton)
- Kermack W O and McKendrick A G 1927 *Proc. Royal Soc. A* **115** 700
- Brauer F and Castillo-Chavez C 2000 *Mathematical Models in Population Biology and Epidemiology* (Springer)
- Ball F 1999 *Math. Biosci.* **156** 41
- Bedford J, Farrar J, Ihekweazu C, Kang G, Koopmans M and J N 2019 *Nature* **575** 130
- Rella S A, Kulikova Y A and Dermitzakis E T e a 2021 *Sci. Rep.* **11** 15729
- Grinchuk P S, Fisenko S P and Shnip A I 2013 Effect of vaccination on the covid-19 epidemic spread *Preprint* <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35536.64004>
- Murray D 2022 *Mathematical Biology I. An Introduction* (New York: Springer Verlag)
- Sander L M, Warren C P and Sokolov I M 2003 *Physica A* **325** 1
- Crellen T *et al* 2021 *Phil. Trans. R. Soc.: Biological Sciences B* **376** 20200274
- Chinyoka T 2021 *Results in Physics* **28** 104573
- Trigger S A and Czerniawski E B 2020 *Physica Scripta* **95** 105001
- Shnip A I 2021 *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* **94** 9
- Arino J and van den Driessche P Time delays in epidemic models. in: Delay differential equations and applications. eds. nato science series vol 205 (Springer)
- Xia W, Kundu S and Maitra S 2018 *Advances in Difference Equations* **336** 1
- 2020 Worldometercounter *Preprint* <https://www.worldometers.info/coronavirus/>
- Trigger S A and Ignatov A M 2022 *The European Physical Journal B* **95** 194
- Ignatov A M, Trigger S A and Chernyavskii E B 2021 *Teplofiz. Vysok. Temp. (High Temperature in English translation)* **59** 960
- Myshkis A D 1949 *Uspekhi Matemat. Nauk (Russ. Math. Surveys)* **5** (33) 99
- Kolmogorov A N, Petrovsky A G and Piskunov N S 1937 *Bull. Moscow State University. Ser. A. Mathematics and Mechanics* **1** (6) 1726
- Schwarzendahl F J, Grauer J, Liebchen B and H L 2022 *Scientific reports* **12** 9641
- Zhang X *et al* 2021 Epidemic spreading under pathogen evolution *Preprint* ArXiv:2102.11066
- Contreras S *et al* 2021 *Nat. Communications* **12** 1
- Estrada E 2020 *Phys. Rep.* **869** 1
- Yang C and Wang J 2020 *China. Math. Biosci. Eng.* **17** 2708
- Ebeling W and Trigger S A 2022 *Sitzungsberichte der Leibniz-Societät der Wissenschaft zu Berlin* **152** 121