

ISSN 2949-2254

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ

Материалы XXV Международного семинара

Воронеж 2024

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Российская академия наук

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»

Федеральный исследовательский центр
проблем химической физики и медицинской химии РАН

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ

Материалы XXV Международного семинара

(г. Воронеж, 24-25 ноября 2023 г.)

Воронеж 2024

УДК 53.072:519.673(06)
ББК 22.1я4
Ф503

Физико-математическое моделирование систем: материалы XXV Международного семинара [Электронный ресурс] / отв. ред. И. Л. Батаронов. – Электрон. текстовые и граф. данные (12,5 Мб). – Воронеж: ФГБОУ ВО Ф503 «Воронежский государственный технический университет», 2024. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM): цв. – Систем. требования: ПК 500 и выше; 256 Мб ОЗУ; Windows 10; SVGA с разрешением 1024x768; Adobe Acrobat; CD-ROM дисковод; мышь. – Загл. с экрана.

В сборнике представлены работы, посвященные физико-математическому моделированию систем многих частиц, конденсированных сред и технических объектов, а также математическому, программному и методическому обеспечению систем компьютерного моделирования.

УДК 53.072:519.673(06)
ББК 22.1я4

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

И. Л. Батаронов (ВГТУ, г. Воронеж, Россия) – *председатель*
Г. Е. Шунин (ВГТУ, г. Воронеж, Россия) – *сопредседатель*
С. А. Кострюков (ВГТУ, г. Воронеж, Россия) – *ученый секретарь*
В. В. Пешков (ВГТУ, г. Воронеж, Россия) – *ответственный секретарь*
В. Ф. Селиванов (ВГТУ, г. Воронеж, Россия)
О.А. Дорохова (ВГТУ, г. Воронеж, Россия) – *секретарь*

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

К. В. Боженко (ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка, Россия), *председатель*
А.С. Сигов (РТУ МИРЭА, г. Москва, Россия), *сопредседатель*
С. Д. Кургалин (ВГУ, г. Воронеж, Россия), *сопредседатель*
В. Н. Нечаев (ВУНЦ ВВС «ВВА», г. Воронеж, Россия), *сопредседатель*
Е. Г. Андреева (ОмГТУ, г. Омск, Россия)
В. Н. Глазнев (ВГУ, г. Воронеж, Россия)
В. В. Гречихин (ЮРГПУ(НПИ), г. Новочеркасск, Россия)
Е. Г. Григорьев (ИСМАН, г. Черноголовка, Россия)
Дж. Зеббар (Университетский Центр г. Тиссемсильта, Алжир)
А. С. Зюбин (ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка, Россия)
Т.С. Зюбина (ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка, Россия)
С. Ю. Князев (ДГТУ, г. Ростов-на-Дону, Россия)
С. И. Курганский (ВГУ, г. Воронеж, Россия)
А. В. Пашковский (НТИ (филиал) СКФУ, г. Невинномысск, Россия)
Ю. Г. Смирнов (УГТУ, г. Ухта, Россия)
Ю. М. Чувильский (МГУ, г. Москва, Россия)
В. А. Шунина (ВГТУ, г. Воронеж, Россия), *ученый секретарь*

Редакционная коллегия

Научные редакторы: И. Л. Батаронов, В. Н. Нечаев, Г. Е. Шунин
Технические редакторы: С. А. Кострюков, В. В. Пешков, В. А. Шунина

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
технический университет», 2024

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ И ДЫРОЧНЫХ СОСТОЯНИЙ АКТИВНЫХ НАНООБЪЕКТОВ В НОВЫХ МАТЕРИАЛАХ С ФРАКТАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

В.С. Абрамов

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина
vsabramov2018@gmail.com

Аннотация: теоретически исследуются состояния электронов, дырок, пар электрон-дырка, локализованных на активных нанобъектах и микрообъектах в материалах с фрактальной структурой (муаровые сверхрешетки, многослойные структуры, границы металл-полупроводник). Получены оценки основных параметров для процессов поглощения и эмиссии света активными нанобъектами и микрообъектами, которые согласуются с экспериментальными данными. Показана возможность управления энергией голубого сдвига, его влияния на процесс фотолюминисценции, сверхфотолюминисценции, процесс распада пар электрон-дырка с образованием фотонов и фононов.

Ключевые слова: квантовые точки, кварк-глюонная модель, электронные и дырочные состояния, пары электрон-дырка, муаровые сверхрешетки, многослойные структуры, материалы с фрактальной структурой.

Введение

Оптические явления, связанные с агрегатными системами, были предметом многих исследований (ссылки см. в работе [1]). В [1] теоретически исследована возможность эффекта светового эха на малых металлических частицах (МЧ), внедренных в диэлектрическую матрицу. Показано, что роль элементарных возбуждений в таких системах играют дипольные плазмоны, для которых получен основной гамильтониан (описывающий спектр) и гамильтониан взаимодействия с внешним электромагнитным полем. Обсуждались механизмы обратимой и необратимой релаксаций системы дипольных плазмонов. Было показано, что основными механизмами неоднородного уширения является разброс размеров малых МЧ и шероховатость их поверхностей. Движущийся электрон в агрегате от стенки до стенки можно представить как диполь, вращающийся вокруг центра массы агрегата (диполь, индуцированный стенкой МЧ), поскольку уход электрона эквивалентен появлению дырки на том же месте. Весь агрегат можно представить как набор таких диполей, которые создают поляризационный заряд на поверхности агрегата. Отражение электронов в агрегате от стенки носит диффузный характер. Агрегат имеет малые размеры, поэтому поведение агрегата необходимо рассматривать с квантовомеханической точки зрения.

Экспериментально квантовый размерный эффект для малых МЧ (квантовых точек) в трёхмерных микрокристаллах полупроводников получен в работе [2]. Квантовые точки из хлорида меди получены в стеклянной матрице впервые Алексеем Екимовым в 1981 году [2]. Далее Луис Брюс экспериментально обна-

ружил, что коллоидный раствор из наночастиц сульфида кадмия меняет свои оптические свойства при изменении размеров МЧ [3]. Мунги Бавенди разработал удобный способ синтеза монодисперсных растворов квантовых точек нужного размера [4]. За эти открытия Алексей Екимов, Луис Брюс и Мунги Бавенди стали лауреатами Нобелевской премии по химии за 2023 год.

В настоящее время актуальными являются исследования основных характеристик ансамбля полупроводниковых квантовых точек на основе фотонного эха [5], экситонного эха [6] с целью их дальнейшего использования в квантовой электронике и создания новых материалов с фрактальной структурой. Появление фрактальной структуры связано с диффузным отражением электронов от границы МЧ.

Целью работы является описание ряда параметров нанообъектов и микрообъектов в новых материалах с фрактальной структурой.

Описание основных параметров квантовых точек в материалах с фрактальной структурой

При создании датчиков и высокочувствительных сенсоров на основе новых материалов с фрактальной структурой и их использования для наблюдения фотолюминесценции (PL) и сверхфотолюминесценции (SPL) роль внешнего источника может выполнять накачка (pump – probe spectroscopy method – PPSM [7]). В образцах из [7] реализованы полупроводниковые муаровые сверхрешетки на основе WSe_2/WS_2 . Структура таких сверхрешеток: конструкция из двух шероховатых слоев; слои повернуты относительно друг друга на угол 60° . В WS_2 слое находятся электроны (зона проводимости), а в WSe_2 слое находятся дырки (валентная зона). Внешняя накачка светом создает межслоевые экситоны (пары электрон-дырка), которые могут находиться в сжимаемом или в несжимаемом состояниях.

В нашей кварк-глюонной модели процесс поглощения фотонов муаровыми межплоскостными экситонами (парами электрон-дырка) сопровождается появлением трех пиков, которым соответствуют расчетные значения энергий $2\varepsilon_{bJ}^* = 1700.0943 \text{ мэВ}$, $2\varepsilon_{ex} = 1754.511149 \text{ мэВ}$, $2\varepsilon_{mc} = 1796.987419 \text{ мэВ}$. Сигналы PL и SPL наблюдаются на стохастическом фоне. При этом межслоевая экситонная эмиссия (процесс PL, распад пар электрон-дырка с образованием фотонов) также сопровождается появлением трех пиков, которым соответствуют расчетные значения энергий $2\varepsilon_{PL} = 1429.26683 \text{ мэВ}$, $2\varepsilon_{PL}^* = 1449.671381 \text{ мэВ}$, $E_{PL} = 1470.075932 \text{ мэВ}$. Для процесса PL характерно появление голубого сдвига с энергией $\delta\varepsilon_{PL} = 20.40455057 \text{ мэВ}$.

В работе [8] были получены отдельные тонкие полупроводниковые пленки на основе ZnO, SiB, SiP и трехслойные структуры ZnO/SiB/SiP. Поверхности таких пленок являются шероховатыми. Эти шероховатости допускают интерпретацию как ансамбля квантовых наноразмерных активных объектов (квантовых точек) с фрактальной структурой. Перпендикулярно поверхностям образу-

ются объекты типа нанотрубок. Для исследования параметров активных объектов в этих пленках при комнатных температурах использовалась угловая оптическая эхо спектроскопия. В работе [9] методом магнетронного распыления были получены графитоподобные пленки на диэлектрической и металлической подложках. В структуре графитоподобная пленка-металлическая подложка был реализован контакт металл-полупроводник.

Далее на основе энергии $\varepsilon_{bJ} = 848.5329181 \text{ мэВ}$ и структурных параметров S_{iu} (где $i=1,2,3,4$) из [10, 11] находим энергетический спектр ε_{bJi} , длины волн λ_{bJi} , плотности ρ_{bJi} по формулам

$$\begin{aligned} \varepsilon_{bJi} &= 2\varepsilon_{bJ} S_{iu}; \quad \lambda_{bJi} = a_\lambda / \varepsilon_{bJi}; \quad \rho_{bJi} = (2 / \lambda_{bJi})^2; \\ \varepsilon_{mc} &= a_\lambda / \lambda_{mc}; \quad \rho_{mc} = (2 / \lambda_{mc})^2; \quad a_\lambda = 1239644.01 \text{ мэВ} \cdot \text{нм}; \\ \varepsilon_{ex} &= a_\lambda / \lambda_{ex}; \quad \rho_{ex} = (2 / \lambda_{ex})^2; \quad \varepsilon_{bJ}^* = \varepsilon_{PL} + (\varepsilon_{bJ1} + \varepsilon_{bJ2}). \end{aligned} \quad (1)$$

Из (1) следуют указанные выше расчетные значения характерных энергий для процесса поглощения фотонов муаровыми межплоскостными экситонами $\varepsilon_{mc} = 898.4937097 \text{ мэВ}$ и $\varepsilon_{ex} = 877.2555744 \text{ мэВ}$ для частиц Ферми и Бозе типов, соответственно, $2\varepsilon_{bJ}^*$. Полученные значения длин волн $\lambda_{mc} = 1.379691362 \text{ мкм}$ и $\lambda_{ex} = 1.41309334 \text{ мкм}$ для частиц Ферми и Бозе типов, соответственно, можно рассматривать в качестве оценок толщины образцов, которые были использованы для исследования PL и SPL в работе [7].

С учетом квантовых чисел N_{b0}^* , n_G из [11] и числа квантов SPL $N_{SPL} = 144.0697269$ по формулам

$$\begin{aligned} N_{SPL}^* &= N_{SPL} - (N_{b0}^* + n_G); \quad \lambda_{mc}^* = \lambda_{mc} / N_{SPL}^*; \\ \lambda_{ex}^* &= \lambda_{ex} / N_{SPL}^*; \quad \rho_{mc}^* = (N_{SPL}^*)^2 \rho_{mc}; \quad \rho_{ex}^* = (N_{SPL}^*)^2 \rho_{ex} \end{aligned} \quad (2)$$

находим эффективные число квантов $N_{SPL}^* = 100.0465715$, длины волн $\lambda_{mc}^* = 13.79049118 \text{ нм}$ и $\lambda_{ex}^* = 14.12435547 \text{ нм}$, плотности $\rho_{mc}^* = 2.10329661 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и $\rho_{ex}^* = 2.005038485 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ для квазичастиц Ферми и Бозе типа, соответственно. Указанные плотности практически совпадают с экспериментальными значениями плотностей из [7]. На основе структурных параметров S_{iu} из [10, 11] и эффективных длин волн из (2) по формулам

$$(\lambda_{ex}^*)^2 S_{2u}^2 = r_{ex}^2 S_{1u}^2; \quad (\lambda_{mc}^*)^2 S_{2u}^2 = r_{mc}^2 S_{1u}^2 \quad (3)$$

находим характерные радиусы $r_{ex} = 9.987427535 \text{ нм}$ и $r_{mc} = 9.75134983 \text{ нм}$ для наночастицы и наноячейки. Отметим, что значение радиуса наночастицы r_{ex} близко к размеру малых металлических частиц (агрегатов), внедренных в диэлектрическую матрицу из [1]. Основным механизмом неоднородного ушире-

ния спектральных линий для системы таких частиц в [1] был разброс их размеров и шероховатость поверхности отдельной частицы. Энергетический спектр имел тонкую структуру, элементарными возбуждениями являлись дипольные плазмоны. При этом возможно образование контактов таких металлических частиц с торцами диэлектрической или полупроводниковой трубки, которая имеет меньший радиус r_{mc} .

Знание фрактального параметра \bar{n}_{fv} из [10] (учет процесса рассеяния фотонов на фонах), параметра $\bar{\xi}_{0J}$ из [10, 11] дает возможность ввести параметр $\psi_{PLA} = 0.203050046$ и выполнить оценку энергии активации $\varepsilon_{PLA} = 290.2126952$ мэВ на основе энергии фотонной люминесценции $2\varepsilon_{PL} = 1429.26683$ мэВ и энергии $\varepsilon_{Lg} = 89.3291769$ мэВ по формулам

$$\begin{aligned}\psi_{PLA} &= (\bar{n}_{fv} - 1) / (n_g \bar{\xi}_{0J}); \quad \varepsilon_{PLA} = 2\psi_{PLA} \varepsilon_{PL}; \quad \varepsilon_{PL} = n_g \varepsilon_{Lg}; \\ f_{PL} &= \langle \hat{c}_{PL}^+ \hat{c}_{PL} \rangle = \sin \varphi_{b\alpha}^*; \quad f'_{PL} - f_{PL} = 1; \quad \varepsilon_{PL}^* = f'_{PL} \varepsilon_{PL}; \\ E_{PL} &= 0.5 n_g (f_{PL} + 0.5) \varepsilon_{PL}; \quad \delta\varepsilon_{PL} = 2\varepsilon_{PL} \sin \varphi_{b\alpha}^* = 2\varepsilon_{PL}^* - 2\varepsilon_{PL}.\end{aligned}\quad (4)$$

Здесь $\sin \varphi_{b\alpha}^* = 0.014276236$. Из формул (4) следуют указанные выше расчетные значения энергий ε_{PL} , ε_{PL}^* , E_{PL} для PL и голубого сдвига $\delta\varepsilon_{PL}$.

С учетом эффективной восприимчивости $\chi_{AJ} = 0.188668278$ далее найдем энергетические щели $\Delta_{PLA} = 54.75392946$ мэВ и $\Delta_{Lg} = 54.35357969$ мэВ, соответствующие им эффективные температуры $T_{PLA} = 317.7249201$ К и $T_{Lg} = 315.4017791$ К, полевою щель $\Delta_{gA} = 50.04372125$ мкэВ из соотношений

$$\begin{aligned}\Delta_{PLA} &= \chi_{AJ} \varepsilon_{PLA}; \quad \Delta_{Lg} \varepsilon_{PLA} = \bar{n}_{fv} \varepsilon_{Lg}^2; \\ T_{PLA} &= a_T \Delta_{PLA}; \quad T_{Lg} = a_T \Delta_{Lg}; \quad \Delta_{gA} = (\Delta_{PLA} - \Delta_{Lg}) / n_g.\end{aligned}\quad (5)$$

Плотность лептонов $\Omega_{\tau L}$ вносит дополнительный вклад в восприимчивость χ_{AJ} . Это приводит к появлению новой восприимчивости $\chi_{AJL} = 0.189574711$, которая связана с энергетической щелью $\Delta_{AJL} = 53.08964851$ мэВ, температурой $T_{AJL} = 308.0674666$ К соотношениями

$$\chi_{AJL} = (1 + 2\Omega_{\tau L}) \chi_{AJ}; \quad \Delta_{AJL} = \chi_{AJL} \varepsilon_{HG}; \quad T_{AJL} = a_T \Delta_{AJL}.\quad (6)$$

С другой стороны, учет дополнительного вклада от плотности лептонов приводит к перенормировке основных параметров из (6) на энергетическую щель $\Delta_{PLB} = 55.01698782$ мэВ, эффективную температуру $T_{PLB} = 319.2513895$ К, полевою щель $\Delta_{gB} = 82.92601625$ мкэВ по формулам

$$\Delta_{PLB} = \chi_{AJL} \varepsilon_{PLA}; \quad T_{PLB} = a_T \Delta_{PLB}; \quad \Delta_{gB} = (\Delta_{PLB} - \Delta_{Lg}) / n_g.\quad (7)$$

Из выражений (5) – (7) следует, что изменения эффективной восприимчивости активных объектов приводят к изменениям температур (T_{PLA} на T_{PLB}), полевых щелей (Δ_{gA} на Δ_{gB}). Этот эффект можно использовать для создания высокочувствительных сенсоров.

Далее на основе числа квантов N_{SPL} для SPL, параметров n_d^* , S'_{01} , энергии $2\varepsilon_{0f1} = 38.26844075$ мэВ из [10, 11] и λ_{ex} из (1) по формулам

$$R_{WM} = 2\lambda_{ex} / (n_d^* + 4S'_{01})N_{SPL}; \quad \varepsilon_{if1} = 2\varepsilon_{0f1}S_{iu}; \quad 2\varepsilon_{0f1} = N_{f1}E_G = \bar{n}_{fv}2\varepsilon_{0f2};$$

$$N_{SPL} = 2f'_{PLC} + \bar{n}_{fv}; \quad f_{PLC} = \langle \hat{c}_{PLC}^+ \hat{c}_{PLC} \rangle = N_{b\alpha}^*; \quad f'_{PLC} - f_{PLC} = 1 \quad (8)$$

находим оценку радиуса $R_{WM} = 3.800924491$ нм квантовой точки, которая близка к радиусу экситона Ванье-Мотта в CdSe из [6]. Энергетическая ветвь $\varepsilon_{4f1} = 20.39904148$ мэВ фотонного спектра ε_{if1} близка к энергии голубого сдвига $\delta\varepsilon_{PL}$ из (4). Основной параметр $\bar{n}_{fv} = N_{f1} / N_{f2} = 1.976777974$ из (8) описывает процесс рассеяния числа квантов фотонов $N_{f1} = 3158.105541$ на фонах $N_{f2} = 1597.602554$ и допускает интерпретацию как фрактальной размерности [10]. При этом энергия фононов $2\varepsilon_{0f2} = \varepsilon_{f2} = 19.35899795$ мэВ и можно записать фононный энергетический спектр $\varepsilon_{if2} = 2\varepsilon_{0f2}S_{iu}$. Для ветвей фотонного и фононного энергетических спектров выполняются резонансные условия

$$\varepsilon_{4f1} - \varepsilon_{2f1} = \varepsilon_{3f1} + \varepsilon_{1f1} = \varepsilon_{0f1}; \quad \varepsilon_{4f2} - \varepsilon_{2f2} = \varepsilon_{3f2} + \varepsilon_{1f2} = \varepsilon_{0f2}. \quad (9)$$

Из выражений (9) и (8) следует возможность управления энергией голубого сдвига и его влияния на процесс PL, процесс распада пар электрон-дырка с образованием фотонов и фононов.

Выводы

Кварк-глюонная модель позволяет получить оценки основных характеристик: составных частиц типа агрегатов; наночастиц и наноячеек, которые образуют муаровые сверхрешетки в материалах с фрактальной структурой.

Показано, что плотность лептонов вносит дополнительный вклад в эффективную восприимчивость, что приводит к изменениям основных параметров квантовых точек: энергетического спектра, эффективных температур, полевых щелей. Показано, что фотонные и фононные энергетические спектры влияют на основные параметры PL и энергию голубого сдвига.

Такие материалы допускают возможность управления основными параметрами квантовых точек, что позволяет использовать их для создания высокочувствительных сенсоров в квантовой электронике.

Литература

1. Абрамов В.С. Световое эхо на системе металлических агрегатов / В.С. Абрамов, У.Х. Копвиллем // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1973. – Т. 37, № 10. – С. 2198-2202.
2. Екимов А.И. Квантовый размерный эффект в трёхмерных микрокристаллах полупроводников / А.И. Екимов, А.А. Онущенко // Письма в ЖЭТФ. – 1981. – Т. 34, № 6. – С. 363-366.
3. Rossetti R. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution / R. Rossetti, S. Nakahara, L.E. Brus // J. Chem. Phys. – 1983. – No 79. – P. 1086–1088.
4. Murray Chr. B. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites / Chr. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi // Journal of the American Chemical Society. – 1993. – V. 115, No 19. P. 8706-8715.
5. Karimullin K.R. Photon echo in the ensemble of semiconductor quantum dots spread on a glass substrate // K.R. Karimullin, M.V. Knyazev, A.I. Arzhanov et. al. // Journal of Physics. Conf. ser. – 2017. – V. 859. – P. 012010.
6. Самарцев В.В. Экситон-эхо и экситонная когерентность на полупроводниковых квантовых точках / В.В. Самарцев, Д.И. Камалова, Т.Г. Митрофанова // Материалы 13 международной научной школы «Наука и инновации - 2018» - Йошкар-Ола: Поволжский государственный технологический университет. – 2018. – С. 20-26.
7. Xiong R. Correlated insulator of excitons in WSe₂/WS₂ moiré superlattices / R. Xiong, J. Nle, S. Brantly et.al. // Science. – 2023. – No 380. – P. 860-864.
8. Popov I.I. Investigation of Relaxation in Quantum Dot Ensembles in Thin Semiconductor Films by Photon-Echo Technique /I.I. Popov, N.S. Vashurin, S.E. Putilin et. al. // Physics of Wave Phenomena. – 2015. – V. 23, No 2. – P.1-4.
9. Изотов А.И. Электрические свойства контакта металл-графитоподобная пленка / А.И. Изотов, Г.В. Кильман, В.В. Сироткин, Р.В. Шалаев // ФТВД. – 2022. – Т. 32, № 3. – С. 76-81.
10. Abramov V.S. Active Objects and the Higgs Field in the Quark-Gluon Model of Fractal Systems /V.S. Abramov // In book Springer Proceedings in Complexity 15th Chaotic Modeling and Simulation International Conference, (Eds. C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis). Springer Nature Switzerland AG 2023. P. 1-14.
11. Абрамов В.С. Тетранейтронный резонанс и релятивистские джеты в кварк-глюонной модели / В.С. Абрамов // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естественные науки. – 2023. – № 1 – С. 58-69.

FEATURES OF ELECTRON AND HOLE STATES OF ACTIVE NANOOBJECTS IN NEW MATERIALS WITH FRACTAL STRUCTURE

V.S. Abramov

Donetsk Institute of Physics and Technology named after A.A. Galkin

Abstract: the states of electrons, holes, and electron-hole pairs localized on active nanoobjects and microobjects in materials with a fractal structure (moiré superlattices, multilayer structures, metal-semiconductor boundaries) are theoretically studied. Estimates of the main parameters for the processes of absorption and emission of light by active nanoobjects and microobjects were obtained, which are consistent with experimental data. The possibility of controlling by the blue shift energy, its influence on the process of photoluminescence, superphotoluminescence, and the process of decay of electron-hole pairs with the formation of photons and phonons is shown.

Keywords: quantum dots, quark-gluon model, electron and hole states, electron-hole pairs, moiré superlattices, multilayer structures, materials with fractal structure.

**О СУЩЕСТВОВАНИИ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ
КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ ОДНОГО НЕЛИНЕЙНОГО
ФУНКЦИОНАЛЬНО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО
УРАВНЕНИЯ ВТОРОГО ПОРЯДКА
С ИНТЕГРАЛЬНЫМ ГРАНИЧНЫМ УСЛОВИЕМ**

Г.Э. Абдурагимов

Дагестанский государственный университет, Махачкала
gusen_e@mail.ru

Аннотация: краевые задачи с граничными условиями в интегральной форме составляют очень интересный и важный класс граничных задач и возникают в различных прикладных задачах математики и физики, в частности, теплопроводности, потоках подземных вод, термоупругости, физике плазмы и т.д. Например, такие задачи рассматривались в [1-5]. Однако работ, посвященных непосредственно исследованию положительных решений интегральных краевых задач для нелинейных функционально-дифференциальных уравнений, относительно немного.

В настоящей работе сформулированы достаточные условия существования, по крайней мере, одного положительного решения краевой задачи для нелинейного функционально-дифференциального уравнения второго порядка с интегральным граничным условием на одном из концов отрезка исследования. В схожей постановке задачи рассматривались автором в [6-7]. Полученные результаты обобщают и дополняют результаты автора в этом направлении.

Ключевые слова: краевая задача, положительное решение, конус, неподвижная точка.

Рассмотрим задачу

$$x''(t) + f(t, (Tx)(t)) = 0, \quad 0 < t < 1, \quad (1)$$

$$x(0) + x'(0) = 0, \quad (2)$$

$$x(1) = \int_0^1 \alpha(s)x(s)ds, \quad (3)$$

где $T: C \rightarrow L_p$ ($1 < p < \infty$) – линейный непрерывный оператор, $\alpha(t)$ – неотрицательная суммируемая на $[0, 1]$ функция, такая, что $\int_0^1 \alpha(s)ds < 1$, функция $f(t, u)$ неотрицательна на $[0, 1] \times [0, \infty)$, удовлетворяет условию Каратеодори и $f(\cdot, 0) \equiv 0$.

Кроме того предположим, что при п.в. $t \in [0, 1]$ и $u \geq 0$ имеет место неравенство

$$f(t, u) \leq bu^{\frac{p}{q}}, \quad q \in (1, \infty), \quad (4)$$

где $b > 0$.

Теорема. При выполнении (4) и условий

1. $p > q$;
2. $\lim_{u \rightarrow +\infty} \min_{0 \leq t \leq 1} \frac{f(t, u)}{u} = \infty$;

$$3. \min_{t \in [0,1]} (T\theta)(t) > 0, \theta(t) \equiv t,$$

краевая задача (1) – (3) имеет, по меньшей мере, одно положительное решение.

Замечание. В случае $p < q$ краевая задача (1) – (3) имеет хотя бы одно положительное решение, если условие 2 теоремы заменить требованием

$$\lim_{u \rightarrow 0^+} \min_{0 \leq t \leq 1} \frac{f(t,u)}{u} = \infty.$$

Литература

1. Cabada A., Iglesias J. Nonlinear differential equations with perturbed Dirichlet integral boundary conditions // Bound. Value Probl. 2021. Vol.6. P.1-19.
2. Benchohra M., Hamani S., Nieto J. J. The method of upper and lower solution for second order differential inclusions with integral boundary conditions // Rocky Mt. J. Math. 2010. Vol.40. Issue 1. P.13-26.
3. Ahmad B., Nieto J. J. Existence results for nonlinear boundary value problems of fractional integrodifferential equations with integral boundary conditions // Bound. Value Probl. 2009. Vol.2009. P.1-11.
4. Belarbi A., Benchohra M., Quahab A. Multiple positive solutions for nonlinear boundary value problems with integral boundary conditions // Archivum Mathematicum. 2008. Vol.44. Issue 1. P.1-7.
5. Belarbi A., Benchohra M. Existence results for nonlinear boundary-value problems with integral boundary conditions // Electron. J. Differ. Equ., 2005. Vol.2005. Issue 6. P.1-10.
6. Абдурегимов Г. Э. О существовании положительного решения краевой задачи для одного нелинейного обыкновенного дифференциального уравнения второго порядка // Итоги науки и техн. Сер. Современ. мат. и ее прил. Темат. обз. 2021. № 199. С. 3-6.
7. Абдурегимов Г. Э. О существовании положительного решения краевой задачи для одного нелинейного дифференциального уравнения второго порядка // Математическая физика и компьютерное моделирование. 2022. Т.25. № 4. С. 4-14.

ABOUT THE EXISTENCE OF A POSITIVE SOLUTION BOUNDARY VALUE PROBLEM FOR ONE NONLINEAR FUNCTIONAL-DIFFERENTIAL SECOND ORDER EQUATIONS WITH AN INTEGRAL BOUNDARY CONDITION

G.E. Abduragimov

Dagestan State University, Makhachkala

Abstract: boundary value problems with boundary conditions in integral form constitute a very interesting and important class of boundary value problems and arise in various applied problems of mathematics and physics, in particular, heat conductivity, groundwater flows, thermoelasticity, plasma physics, etc. For example, such problems were considered in [1-5]. However, there are relatively few works devoted directly to the study of positive solutions of integral boundary value problems for nonlinear functional differential equations.

In this paper, sufficient conditions for the existence of at least one positive solution to a boundary value problem for a nonlinear second-order functional differential equation with an integral boundary condition at one end of the research segment are formulated. In a similar formulation, the problems were considered by the author in [6-7]. The results obtained generalize and complement the author's results in this direction.

Keywords: boundary value problem, positive solutions.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛ- И АЛКЕНИЛАДАМАНТАНОВ МЕТОДОМ ИОННОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНАМИ

Н.И. Баранов¹, Е.И. Багрий², Р.Е. Сафир¹, А.Г. Чередниченко¹,
К.В. Боженко¹, А.Л. Максимов²

¹Российский университет дружбы народов, Москва
1042182094@rudn.ru

²Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

Аннотация: в приближении B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** изучена термодинамика реакций ионного алкилирования адамантана и 1-метиладамантана низкомолекулярными олефинами (этиленом и пропиленом). Хлорид алюминия использовался в качестве модели кислотного катализатора. Изучено влияние молекулярной массы олефина и замена водорода на метильную группу на соотношение образующихся продуктов реакции.

Ключевые слова: ионное алкилирование адамантана, виниладамантаны, пропениладамантаны.

Производные алкил- и алкениладамантанов широко применяются в качестве топлив, лекарственных препаратов и биологически активных веществ, материалов для оптики и в качестве компонента органических полупроводниковых люминофоров [1]. В случае ионного алкилирования адамантана низшими олефинами в присутствии кислотных катализаторов наряду с насыщенными углеводородами нормального строения также образуются и алкениладамантаны, причём содержание последних может достигать до 30 % [2]. В ходе реакций образуются углеводороды с замещением по третичному атому углерода адамантанового каркаса. Представляет интерес выяснение с помощью методов квантовой химии термодинамики и кинетики получения алкениладамантанов при алкилировании олефинами. Для экономии затрат машинного времени стоит рассмотреть возможность первоначальной оценки выхода тех или иных продуктов без поиска переходных состояний, опираясь только на данные расчётов с оптимизацией геометрии. В рамках работы проведено исследование образования продуктов при взаимодействии этилена и пропилена с адамантаном и его монозамещённым гомологом 1-метиладамантаном для изучения влияния углеводородных заместителей на процесс ионного алкилирования.

Оптимизация геометрии с расчётом гессиана выполнена в программе Gamess US в приближении B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**. Расчёт гессиана выполнен в приближении гармонического осциллятора. Хлорид алюминия рассматривался в качестве модели кислотного катализатора. Для оценки рассматривались значения ΔE_0 (разница полных электронно-ядерных энергий изучаемых

систем при абсолютном нуле) и свободной энергии Гиббса ΔG при температуре 298.15 К и давлении 101325 Па.

Все процессы ионного алкилирования адамантана олефинами протекают с участием высокоустойчивого третичного адамантилкатиона.

В табл. 1 представлены результаты расчётов изменения ΔE_0 и ΔG для химических реакций алкилирования адамантана и его метилпроизводного низшими олефинами – этиленом и пропиленом с образованием предельных углеводородов.

Таблица 1

Изменения а) ΔE_0 и б) ΔG реакций алкилирования адамантана и 1-метил-адамантана низшими алкенами с образованием насыщенных углеводородов

а)

Реакция	ΔE_0 , ккал/моль
$\text{Ad}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{AdH} \rightarrow \text{1-этиладамантан} + \text{Ad}^+$	-24.5
$\text{1-MeAd}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{AdH} \rightarrow \text{1-этил-3-метиладамантан} + \text{Ad}^+$	-25.8
$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AdH} \rightarrow \text{1-пропиладамантан} + \text{Ad}^+$	-21.7
$\text{1-MeAd}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AdH} \rightarrow \text{1-метил-3-пропиладамантан} + \text{Ad}^+$	-22.5

б)

Реакция	ΔG , ккал/моль
$\text{Ad}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{AdH} \rightarrow \text{1-этиладамантан} + \text{Ad}^+$	-12.9
$\text{1-MeAd}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{AdH} \rightarrow \text{1-этил-3-метиладамантан} + \text{Ad}^+$	-10.8
$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AdH} \rightarrow \text{1-пропиладамантан} + \text{Ad}^+$	-8.7
$\text{1-MeAd}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AdH} \rightarrow \text{1-метил-3-пропиладамантан} + \text{Ad}^+$	-8.0

Насыщенные продукты могут быть получены без использования кислотного катализатора. С увеличением молярной массы алкена образование продуктов становится более затратным с энергетической точки зрения. На примере незамещённого адамантана видно, что ΔE_0 при переходе от этилена к пропилену повышается на 2.8 ккал/моль и на 4.2 ккал/моль увеличивается величина ΔG . Замена водорода на метильную группу приводит к снижению ΔE_0 соответствующих реакций. В то же время энергия Гиббса увеличивается при переходе от адамантана к 1-метиладамантану.

Рассмотрим образование непредельных продуктов в случае ионного алкилирования адамантана олефинами (табл. 2). Роль кислотного катализатора сводится к отрыву протона, что можно описать реакцией $\text{AlCl}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$.

Таблица 2

Изменения а) ΔE_0 , б) ΔG реакций алкилирования адамантана и 1-метил-адамантана низшими алкенами с образованием непредельных продуктов

а)

Реакция	ΔE_0 , ккал/моль
Этилен:	
$\text{Ad}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-этениладамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-78.1
$1\text{-MeAd}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-этенил-3-метиладамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-76.9
Пропилен	
$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-}[(E)\text{-проп-1-енил}]\text{адамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-77.4
$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-}[(Z)\text{-проп-1-енил}]\text{адамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-72.9
$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-проп-1-ен-2-иладамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-76.2
$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-проп-2-ениладамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-74.8
$1\text{-MeAd}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-метил-3-}[(E)\text{-проп-1-енил}]\text{адамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-77.0
$1\text{-MeAd}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-метил-3-}[(Z)\text{-проп-1-енил}]\text{адамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-71.8
$1\text{-MeAd}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-метил-3-}[\text{проп-1-ен-2-ил}]\text{адамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-74.7
$1\text{-MeAd}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-метил-3-}[\text{проп-2-енил}]\text{адамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-74.6

б)

Реакция	ΔG , ккал/моль
Этилен:	
$\text{Ad}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-этениладамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-65.7
$1\text{-MeAd}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-этенил-3-метиладамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-64.7
Пропилен *	
$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-}[(E)\text{-проп-1-енил}]\text{адамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-64.2
$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-}[(Z)\text{-проп-1-енил}]\text{адамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-60.5
$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-проп-1-ен-2-иладамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-63.3
$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-проп-2-ениладамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-62.1
$1\text{-MeAd}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-метил-3-}[(E)\text{-проп-1-енил}]\text{адамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-63.0
$1\text{-MeAd}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-метил-3-}[(Z)\text{-проп-1-енил}]\text{адамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-59.4
$1\text{-MeAd}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-метил-3-}[\text{проп-1-ен-2-ил}]\text{адамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-62.6
$1\text{-MeAd}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow 1\text{-метил-3-}[\text{проп-2-енил}]\text{адамантан} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-59.8

* Здесь и далее также используются обозначения: E- = транс-изомер, Z- = цис-изомер, 1-ен-2-ил = изо-изомер, 2-ен = аллил.

Рассмотрим энергетику образования виниладамантанов. Добавление метильной группы приводит к повышению ΔE_0 . Если рассматривать изменения значений свободной энергии Гиббса реакций образования виниладамантанов, то можно заметить, что значение для случая монометилзамещённого адамантана отличается от ΔG образования виниладамантана на ~ 1 ккал/моль.

В случае алкилирования пропиленом рассмотрены все возможные продукты неопределённого строения. Алкены изо-строения образуются предпочтительнее олефинов с двойной связью по β -положению относительно адамантанового фрагмента. Во всех случаях из алкениладамантанов образуется преимущественно 1-*транс*-изомер. Получение 1-*транс*-изомеров становится энергетически затратным при замене водорода на метил ввиду увеличения значений ΔE_0 и ΔG . В случае незамещённого адамантана переход от винила к 1-*н-транс*-пропениладамантану сопровождается незначительным увеличением ΔE_0 на 0.7 ккал/моль, энергии Гиббса – на 1.5 ккал/моль. Наименее устойчивой конфигурацией пропенилзамещённого адамантана является *цис*-изомер. Таким образом, ряд стабильности изомеров пропениладамантанов от наиболее к наименее энергетически выгодному может быть представлен следующим образом: *транс*-> *изо* -> *аллил* -> *цис*-.

Литература

1. Ishizone T., Goseki R. // Polym. J. 2018. V. 50. P. 805–819. DOI:10.1038/s41428-018-0081-3.
2. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. – М.: Наука, 1989. 264 с., ISBN 5-02-001382-х.
3. Баранов Н.И., Сафир Р.Е., Багрий Е.И. и др. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. No 5. С. 644–653. DOI:10.31857/S0028242120050044 [Baranov N.I., Safir R.E., Bagrii E.I., etc. Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. P. 1033–1042. DOI:10.1134/S0965544120090042].

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF ALKYL- AND ALKENYLADAMANTANES FORMATION BY IONIC ALKYLATION WITH OLEFINS

N.I. Baranov¹, E.I. Bagrii², R.E. Safir¹, A.G. Cherednichenko¹,
K.V. Bozhenko¹, A.L. Maximov²

¹Peoples' Friendship University of Russia, Moscow

²Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow

Abstract: thermodynamics of ionic alkylation of adamantane and 1-methyladamantane with low-molecular-weight olefins (ethylene and propylene) was studied using B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** approximation. Aluminium chloride was used as acid catalyst model. It is shown that products ratio depends on olefin molecular weight and substitution of methyl group for hydrogen.

Keywords: ionic alkylation of adamantane, vinyladamantanes, propenyladamantanes.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ИМПУЛЬСЫ В СРЕДЕ С АНИЗОТРОПНЫМИ СВОЙСТВАМИ И МНОГОФОТОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

С.В. Белибихин, Н.Н. Конобеева

Волгоградский государственный университет
belibihin@gmail.com

Аннотация: данное исследование демонстрирует воздействие многофотонного поглощения на распространение электромагнитных импульсов малой длительности в оптически анизотропных средах с углеродными нанотрубками. Построена модель взаимодействия электрического поля импульса с такой средой. Определена зависимость составляющих поля импульса от параметров задачи. Проведена оценка зависимости интенсивности и ширины поля импульса от типа многофотонного поглощения с учётом амплитуды импульса накачки.

Ключевые слова: оптическая анизотропия, предельно короткий импульс, многофотонное поглощение.

Концепция многофотонного поглощения восходит к 1931 году, когда она была теоретически предсказана Марией Гепперт Майер. После появления высокоинтенсивных лазерных источников света многофотонное поглощение привлекло большое внимание в течение последних пяти десятилетий, и первое экспериментальное доказательство двухфотонного поглощения стало отправной точкой в 1961 году. Двухфотонное поглощение к настоящему времени нашло широкий спектр применений [1-4]. Одновременно экспериментально наблюдались электронные возбуждения, включающие поглощение до пяти фотонов. Теоретическая обработка многофотонного поглощения также продвинулась вперед в течение последних десятилетий.

В представленном исследовании кроме процессов поглощения фотонов рассматривается оптическая анизотропия среды [5] наряду с влиянием поляризации на динамику электромагнитных импульсов фемтосекундного диапазона.

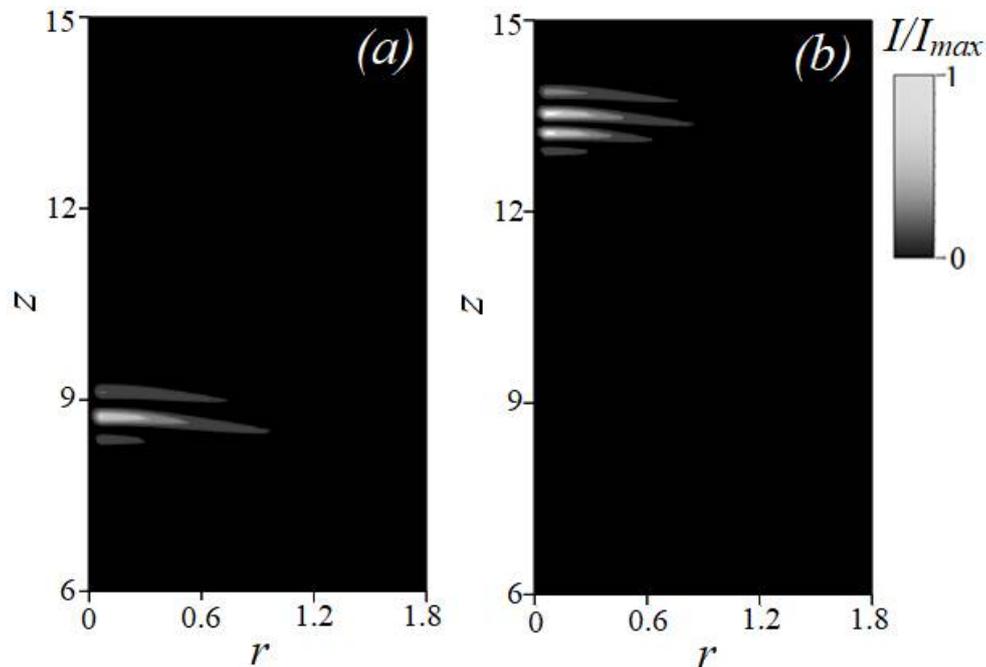
Используя модель [6], делаем вывод, что эффективное уравнение на компоненты векторного потенциала примет вид:

$$\begin{aligned} \square A_x + \frac{4\pi}{c} j_x(A_x, A_y) \cdot f(t) + \Gamma_x \frac{\partial A_x}{\partial t} - F_p \left(\frac{\partial A_x}{\partial t} \right)^{2n_p-1} &= 0, \\ \square A_y + \frac{4\pi}{c} j_y(A_x, A_y) \cdot f(t) + \Gamma_y \frac{\partial A_y}{\partial t} - F_p \left(\frac{\partial A_y}{\partial t} \right)^{2n_p-1} &= 0, \\ \square A &= -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial z^2}, \end{aligned}$$

где (A_x, A_y) – компоненты векторного потенциала электрического поля, (j_x, j_y) – компоненты плотности электрического тока, $n_p = 2, 3$ – количество фотонов,

F_p – параметр поглощения, Γ_x, Γ_y – усиление электрического поля вдоль направлений x и y , $f(t)$ – учитывает затухание тока вследствие релаксации.

На рисунке представлена эволюция электромагнитного поля в рассматриваемой среде при трехфотонном поглощении.



Зависимость интенсивности для x -компоненты поля от координат (r, z) :

(a) $t=5$ отн. ед.; (b) $t=10$ отн. ед. I_{max} – максимальное значение $(E_x)^2$

Проведенное исследование показало, что подбор параметров многофотонного поглощения позволяет управлять режимом генерации высших гармоник в оптически анизотропной среде с углеродными нанотрубками.

Конобеева Н.Н. выражает благодарность Министерству науки и высшего образования РФ за поддержку исследования в рамках государственного задания (тема "FZUU-2023-0001").

Литература

1. Parthenopoulos D.A., Rentzepis P.M. Three-dimensional optical storage memory. *Science*. 1989. V. 245. P. 843–845.
2. Zipfel W.R., Williams R.M., Webb W.W. Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences. *Nat. Biotechnol.* 2003. V. 21. P. 1369–1377.
3. Helmchen F., Denk W. Deep tissue two-photon microscopy. *Nat. Methods*. 2005. V. 2. P. 932–940.
4. Pawlicki, M.; Collins, H. A.; Denning, R. G.; Anderson, H. L. Two-Photon Absorption and the Design of Two-Photon Dyes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 3244–326
5. Konobeeva N.N., Belonenko M.B. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2021. V. 12(4). P. 430-435.
6. Белибихин С.В., Конобеева Н.Н., Белоненко М.Б. Особенности распространения предельно коротких оптических импульсов в углеродных нанотрубках с учетом многофотонного поглощения. *Известия вузов. Физика*. 2023. Т. 66, № 2. С. 92-96.

ELECTROMAGNETIC PULSES IN A MEDIUM WITH ANISOTROPIC PROPERTIES AND MULTIPHOTON ABSORPTION

S.V. Belibikhin, N.N. Konobeeva

Volgograd State University

Abstract: This study demonstrates the effect of multiphoton absorption on the propagation of short-duration electromagnetic pulses in anisotropic optical media with carbon nanotubes. A model of the interaction of the electric field of a pulse with such a medium is constructed. The dependence of the components of the pulse field on the parameters of the problem is determined. The dependence of the intensity and width of the pulse field on the type of multiphoton absorption is estimated, taking into account the amplitude of the pump pulse.

Keywords: optical anisotropy, extremely short pulse, multiphoton absorption.

ПРОГРАММНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

И.П. Бирюкова

Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия
имени проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж

ipbir95@mail.ru

Аннотация: представлен комплекс электронных информационных ресурсов и компьютерных программ для моделирования рассеяния электромагнитных волн на каплях воды в атмосфере и распространения электромагнитных волн в древесине как электрически анизотропной среде.

Ключевые слова: электромагнитные волны, компьютерное моделирование, рассеяние, диэлектрические параметры древесины.

Для студентов ряда специальностей и направлений подготовки целесообразно углубленное изучение закономерностей распространения электромагнитных волн в неоднородных и анизотропных средах. Например, для будущих метеорологов представляет интерес рассмотрение закономерностей рассеяния и поглощения электромагнитных волн в неоднородной атмосфере; специалистам по деревообработке необходимо знать особенности электромагнитных волн в древесине как гетерогенной среде, обладающей значительной анизотропией физических свойств. В связи с этим разработан программно-информационный комплекс, позволяющий изучать данный круг явлений на основе компьютерного моделирования.

Комплекс содержит пакет программ, моделирующих рассеяние электромагнитных волн микроволнового, инфракрасного и видимого диапазонов на каплях воды в атмосфере. Для моделирования используется теория Ми, описывающая рассеяние электромагнитных волн на однородном диэлектрическом шаре, который находится в однородной изотропной непроводящей среде [1]. Прохождение волны сквозь шарообразную частицу описывается матрицей рассеяния, для расчета элементов которой решается система уравнений Максвелла с граничными условиями, задающими непрерывность тангенциальных составляющих векторов напряженностей электрического и магнитного полей на поверхности частицы. Метод решения состоит в построении скалярной функции, через которую выражаются компоненты векторов напряженностей электрического и магнитного полей. Эта скалярная функция представляется в виде разложения в ряд по функциям, которые выражаются через сферические функции Бесселя и присоединенные функции Лежандра.

Электромагнитная волна характеризуется вектором Стокса, первый компонент которого представляет собой интенсивность волны, остальные три компонента описывают ее поляризацию. Матрица рассеяния умножается на вектор

Стокса падающей волны, и в результате получается вектор Стокса рассеянного электромагнитного излучения. Таким образом, с помощью элементов матрицы рассеяния рассчитываются факторы эффективности рассеяния, степень поляризации рассеянного излучения в зависимости от параметра дифракции, определяемого произведением волнового числа и радиуса частицы.

В комплекс включены также программы, моделирующие электромагнитные волны в древесине, которая рассматривается как поглощающая, магнитно-изотропная и электрически анизотропная среда. Главные оси анизотропии направлены вдоль ствола, в радиальном и тангенциальном направлениях. Диэлектрические параметры древесины в радиальном и тангенциальном направлениях практически одинаковы, поэтому учитывается различие диэлектрических проницаемостей только в двух направлениях: вдоль и поперек волокон. Моделирование осуществляется на основе решения системы уравнений Максвелла методом комплексных амплитуд. Рассчитываются фазовые скорости, длины волн и глубина проникновения при задаваемых значениях частоты электромагнитной волны, плотности, температуры и влажности древесины.

Для проведения вычислительных экспериментов комплекс содержит справочные данные, включающие диэлектрические параметры воды при различных частотах электромагнитного излучения и температурах, вещественные части диэлектрических проницаемостей и тангенсы угла потерь различных пород древесины в зависимости от влажности и температуры древесины, частоты электромагнитной волны и направления вектора напряженности электрического поля волны относительно волокон. Включены также сведения для теоретического изучения рассматриваемых явлений, а также вопросы и тестовые задания с системой автоматической проверки и помощи для самоконтроля.

Программный комплекс может использоваться в физическом практикуме, в самостоятельной работе студентов и при дистанционном обучении.

Литература

1. Борен К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен. – М.: Мир, 1986. – 664 с.

SOFTWARE AND INFORMATION COMPLEX FOR SIMULATING ELECTROMAGNETIC WAVES IN DIFFERENT ENVIRONMENTS

I.P. Biryukova

Military Educational and Scientific Center of the Air Force “N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy”

Abstract: a set of electronic information resources and computer programs for simulating the scattering of electromagnetic waves on water droplets in the atmosphere and the propagation of electromagnetic waves in wood as an electrically anisotropic medium is presented.

Keywords: electromagnetic waves, computer simulating, scattering, dielectric parameters of wood.

ОСЦИЛЛЯЦИИ ЗАПУТАННОСТИ ДЛЯ МНОГОКУБИТОВЫХ СИСТЕМ

А.В. Боева, А.Ф. Клиниких

Воронежский государственный университет
anastasiavaleri555@gmail.com

Аннотация: в работе рассматривается методика нахождения величины квантовой запутанности, использующая осцилляции квантовых характеристик вектора состояния системы. Предложены квантовые схемы, реализующие управление запутанностью путём варьирования амплитуд вероятностей нахождения кубитов в различных состояниях.

Ключевые слова: запутанные состояния, осцилляции Раби, мера квантовой запутанности, квантовые схемы, многокубитовые системы.

Хорошо известно, что осцилляции квантовых характеристик представляют собой важные и интересные явления [1, 2]. Примером являются осцилляции Раби в двухуровневых системах [3-5], которые рассматриваются как пример кубитов в квантовых вычислениях. Анализ взаимосвязи величины запутанности и осцилляций вероятностей является целью данной работы. Если на данный момент существует теоретический способ нахождения квантовой запутанности, то, насколько нам известно, практически отсутствует процедура экспериментального нахождения величины квантовой запутанности.

Для иллюстрации оценки величины запутанности рассмотрим квантовую схему, в которой наблюдаются осцилляции вероятностей нахождения системы в том или ином состоянии (рис. 1). Эта схема позволяет управлять величиной запутанности.

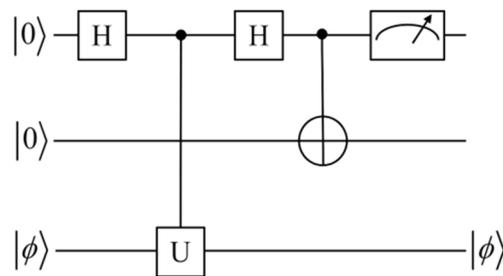


Рис. 1. Квантовая схема для управления запутанностью через фазу

Подадим на вход незапутанный вектор состояния:

$$|\Psi_{in}\rangle = |\phi 00\rangle. \quad (1)$$

По вектору состояния на выходе схемы построим оператор плотности системы:

$$\rho_N = |\Psi_{out}\rangle\langle\Psi_{out}|. \quad (2)$$

Для расчёта вероятностей запутывания используем матрицу плотности младшего кубита, явный вид которой находится путём взятия частичного следа матрицы плотности системы (2):

$$\rho_A = \text{tr}_{N-1}(\rho_N) = \begin{pmatrix} \cos^2 \frac{\phi}{2} & 0 \\ 0 & \sin^2 \frac{\phi}{2} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Диагональные элементы матрицы (3) определяют вероятности обнаружить кубит в состояниях $|0\rangle$ и $|1\rangle$:

$$P(0) = \langle 0 | \rho_A | 0 \rangle = \cos^2 \frac{\phi}{2} = 1 - \sin^2 \frac{\phi}{2} = 1 - P(1). \quad (4)$$

Запутанность кубита в системе определяется выражением:

$$\tau_A = 4 \det(\rho_A). \quad (5)$$

Для системы, после прохождения схемы на рис. 1, квантовая запутанность равна:

$$\tau_A = \sin^2 \phi. \quad (6)$$

С учётом соотношений (3), (4) и (6) получим зависимость запутанности от вероятности $P(0)$:

$$\tau_A = 4(1 - P)P. \quad (7)$$

На рис. 2 приведены графики зависимости запутанности τ и вероятности $P(0)$ от фазы.

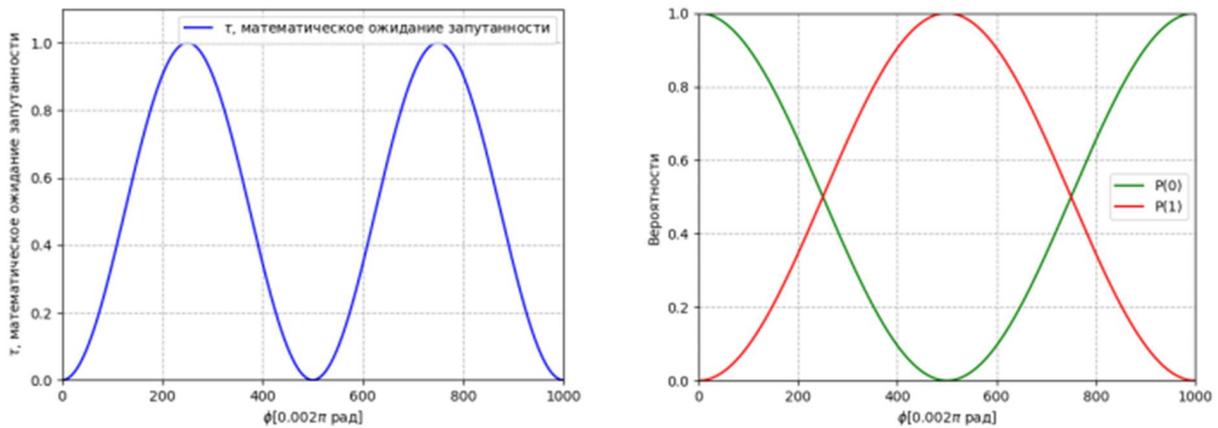
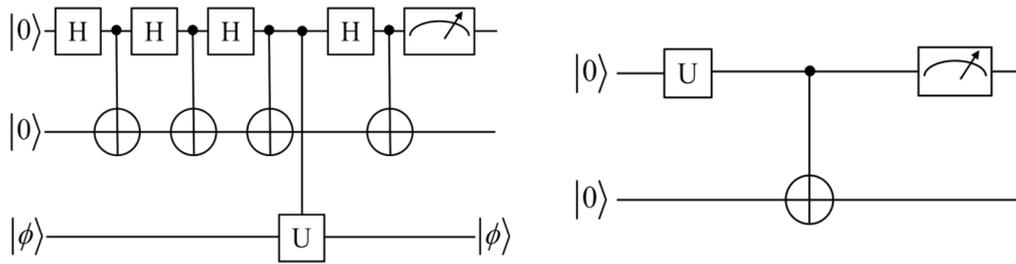


Рис. 2. Графики зависимости τ и $P(0)$ от ϕ

На рис. 3 (а, б) представлены схемы для управления запутанностью, приводящие к аналогам формулы (7). Рассмотренная процедура предполагает экспериментальную методику нахождения квантовой запутанности по наблюдаемой вероятности нахождения кубита в заданном состоянии.



(а) Квантовая схема 1

(б) Квантовая схема 2

Рис. 3. Квантовые схемы для управления запутанностью

Литература

1. Скалли, М.О. Квантовая оптика / М.О. Скалли, М.С. Зубайри; Пер. с англ. А.А. Калачева [и др.]; Под ред. В.В. Самарцева. – М.: Физматлит, 2003. – 510 с.
2. Нильсен, М. Квантовые вычисления и квантовая информация / М. Нильсен, И. Чанг. – М.: МИР, 2006. – 824 с.
3. Мандель, Л. Оптическая когерентность и квантовая оптика / Л. Мандель, Э. Вольф; Пер. с англ. С.Н. Андрианова [и др.]; Под ред. В.В. Самарцева. – М.: Наука: Физматлит, 2000. – 895 с.
4. Аллен, Л. Оптический резонанс и двухуровневые атомы / Л. Аллен, Дж. Эберли – М.: МИР, 1978. – 222 с.
5. Андрианов, Е.С. Лекции по квантовой оптике: учебное пособие / Е.С. Андрианов, А.П. Виноградов, А.А. Пухов: – Москва: МФТИ, 2018. – 225 с.

ENTANGLEMENT OSCILLATIONS FOR MULTI-QUBIT SYSTEMS

A.V. Boeva, A.F. Klinskikh

Voronezh State University

Annotation: the paper considers a technique for finding quantum entanglement using oscillations of the quantum characteristics of the state vector of the system. Quantum schemes are proposed that implement entanglement control by varying the amplitudes of the probabilities of finding qubits in different states.

Keywords: entangled states, Rabi oscillations, quantum entanglement measure, quantum circuits, multi-qubit systems.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРИДОВ В ВИДЕ ДЕФЕКТНЫХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИДОВ

К.В. Боженко¹, М.Б. Куличенко², А.Н. Утенышев¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, Черноголовка

bogenko@icp.ac.ru

²Department of Chemistry and Biochemistry, Utah State University Old Main Hill 300,
Logan, Utah 84322(USA)

Аннотация: выполнены неэмпирические расчеты кластеров Mg_4O_3 , Ca_4O_3 , Sr_4O_3 и Ba_4O_3 по программе GAUSSIAN-16. На основании расчетов предложена стратегия проектирования молекулярных электридов в виде дефектных элементарных ячеек кубических кристаллов с отсутствующим анионом. Нелинейные оптические свойства становятся более интенсивными при переходе от более легкого металла к более тяжелому металлу.

Ключевые слова: электриды, щелочноземельные металлы, квантово-химические расчеты.

Электриды представляют собой необычный класс соединений, в которых электроны локализованы в пространстве, удаленном от атомных позиций, и ведут себя как анионы. Такой тип локализации делает плотность электронов очень «гибкой», поэтому даже слабое электрическое поле вызывает значительную поляризацию, что приводит к нелинейным оптическим свойствам. На сегодняшний день все синтезированные электриды представляют собой твердотельные соединения. Однако молекулярные электриды могли бы найти множество применений в наномасштабе. В работе [1] мы детально исследовали свойства кластера Mg_4O_3 и показали, что его глобальный минимум на поверхности потенциальной энергии является электридом. В работе [2] мы выполнили неэмпирические расчеты ряда кластеров X_4O_3 , где X означает Be, Mg, Ca, Sr и Ba. Глобальный минимум всех вышеперечисленных кластеров кроме Be_4O_3 представляет собой электрид с геометрией дефектной элементарной ячейки кубического кристалла с отсутствующим анионом (иными словами, куб без одной вершины). Мы исследовали поверхность потенциальной энергии стехиометрии X_4O_3 и установили, что поверхность потенциальной энергии Mg_4O_3 , Ca_4O_3 , Sr_4O_3 и Ba_4O_3 свободна от примесей энергетически близко лежащих геометрий, что, потенциально, облегчает их синтез. Нелинейные оптические свойства становятся более интенсивными при переходе от более легкого к более тяжелому металлу. Расчеты оптимизации геометрии выполнены в программе GAUSSIAN-16 [3]. Расчеты поляризуемости и энергий возбуждения кластеров рассчитаны в приближении PBE0/aug-cc-pVTZ-DK. На основании полученных результатов

мы предложили стратегию создания молекулярных электридов в виде дефектных элементарных ячеек кубических ионных кристаллов.

Авторы выражают глубокую благодарность научному руководителю ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Вице-президенту РАН академику С.М. Алдошину за проявленный интерес к работе и плодотворное обсуждение результатов.

Литература

1. Maksim Kulichenko, Nikita Fedik, Konstatin V. Bozhenko, and Alexander I. Boldyrev. New Inorganic Molecular Electride Mg_4O_3 : Structure, Bonding and Nonlinear Optical Properties // Chemistry – A European Journal (2019) Vol. 25 (20), pp. 5311-5315.
2. Maksim Kulichenko, Andrey N. Utenyshev, and Konstantin V. Bozhenko. Designing Molecular Electrides from Defective Unit Cells of Cubic Alkaline Earth Oxides // J. Phys. Chem. C 2021, 125, 9564–9570. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02710>.
3. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; et al. Gaussian 16, Revision A.03; Gaussian Inc: Wallingford, CT, 2016.

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF MOLECULAR ELECTRIDES IN THE FORM OF DEFECTIVE UNIT CELLS OF ALKALINE EARTH OXIDES

K.V. Bozhenko¹, M.B. Kulichenko², A.N. Utenyshev¹

¹Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry
of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka

²Department of Chemistry and Biochemistry, Utah State University Old Main Hill 300,
Logan, Utah 84322(USA)

Abstract: ab initio calculations of Mg_4O_3 , Ca_4O_3 , Sr_4O_3 and Ba_4O_3 clusters were performed using the GAUSSIAN-16 program. Based on the calculations, a strategy for designing molecular electrides in the form of defective unit cells of ionic cubic crystals with a missing anion is proposed. Nonlinear optical properties become more intense when moving from a lighter metal to a heavier metal.

Keywords: electrides, alkaline earth metals, quantum chemical calculations.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА МЕТОДОМ КЛАССИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ С ПОМОЩЬЮ СИЛОВОГО ПОЛЯ ANI-2X

Л.О. Виляев, Д.В. Завьялов, А.Г. Поликарпова

Волгоградский государственный технический университет
overlord421@mail.ru

Аннотация: в работе используется модель межатомного потенциала, созданной глубоким обучением для классической молекулярной динамики полимера. Проведено тестовое моделирование полифениленсульфида. По результатам симуляции, использованная модель адекватно описывает силовые поля и может быть использована для дальнейших исследований.

Ключевые слова: глубокое обучение, классическая молекулярная динамика, полифениленсульфид.

В последние годы активно развиваются методы [1, 2, 3] глубокого обучения (DL), применяемые для восстановления межатомного потенциала, используемых в моделировании динамики атомных и молекулярных соединений. Данными для обучения таких нейронных сетей выступают результаты *ab initio* молекулярной динамики (AIMD).

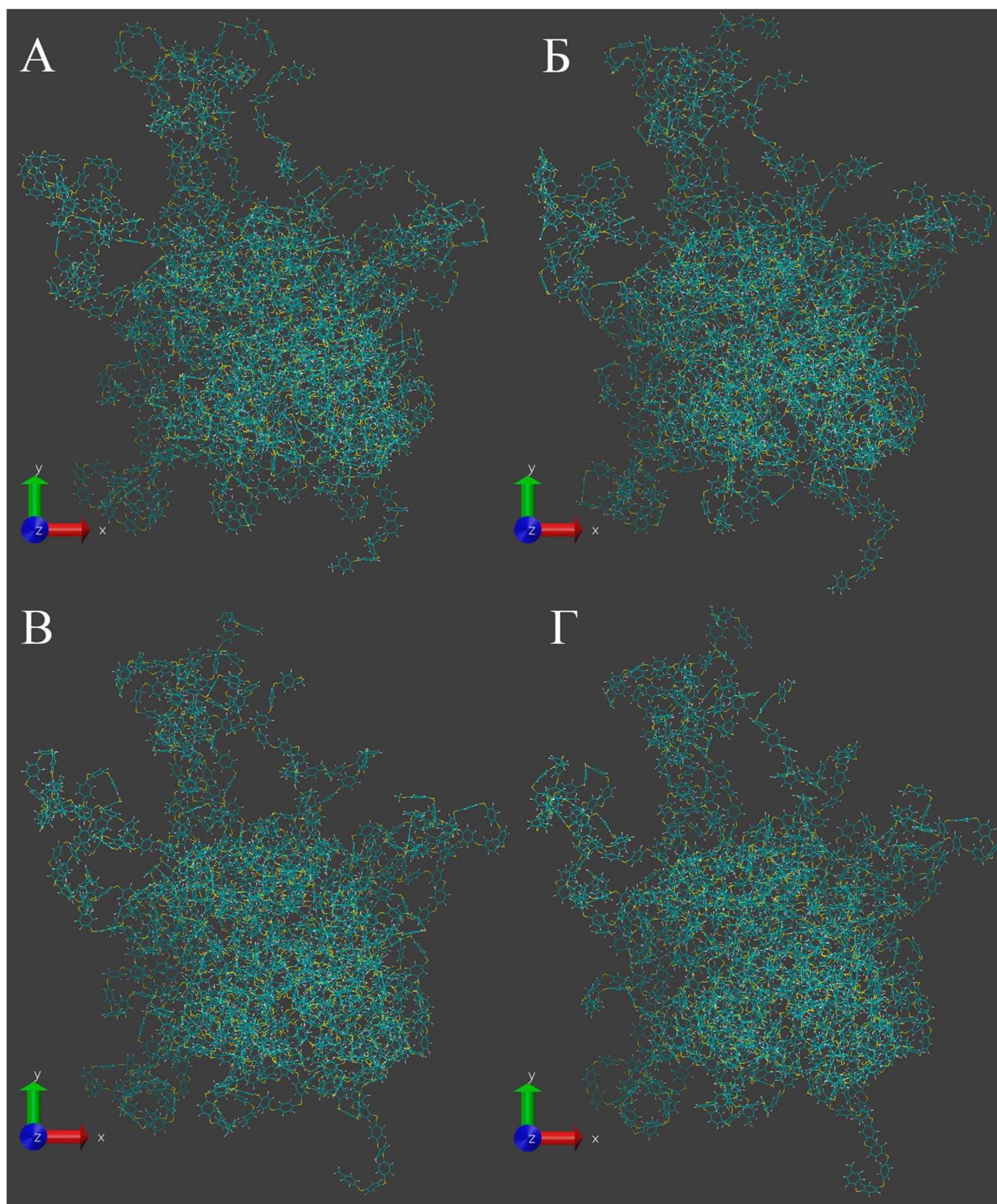
В данный момент молекулярные потенциалы, созданные с помощью машинного обучения, мало применяют к моделированию полимеров. Частично это связано с опасением, что такие потенциалы будут плохо предсказывать силы в системах с существенным кулоновским взаимодействием. Однако отметим, что кулоновское взаимодействие в системах, находящихся не в газовой фазе сильно экранировано и, значит, такие модели, на наш взгляд, могут адекватно описывать ситуацию. Мы проверили применимость модели потенциалов ANI-2x [2] на примере простого полимера полифениленсульфида (ПФС, PPS).

Предварительно, с помощью пакета RadonPy [4], была создана цепочка полимера длиной 9980 и проведена равновесная молекулярная динамика (МД). Три этапа достижения равновесия длились суммарно $\sim 8,5$ нс. Результаты равновесной МД были трансформированы для использования в качестве начальной конфигурации для пакета OpenMM [5]. OpenMM использовался вместе с плагином OpenMM-torch, позволяющим использовать PyTorch для моделей силовых полей в пакете OpenMM.

В качестве тестового моделирования была запущена МД на основе потенциала ANI-2x с оптимизацией NNPOps длительностью 10 пс со следующими параметрами:

- временной шаг: 1 фс;
- температура: 333,15 К;
- средний интегратор Ланжевена (Langevin Middle Integrator);
- коэффициент трения: 1 пс^{-1} .

Данные, полученные в результате МД в пакете OpenMM, приведены на рисунке. Видно, что цепочка полимера за время проведения теста не деформируется, не разваливается. Таким образом, предварительно можно сделать вывод об адекватности применённой модели для МД полимера ПФС.



Модель ПФС в момент времени: А – 0 пс; Б – 3,3 пс; В – 6,6 пс; Г – 9,9 пс

В связи с положительными результатами проведённого тестового моделирования, применённый подход будет использован в дальнейшем. Целью следующего исследования будет предсказание температуры стеклования полифениленсульфида.

Литература

1. J. Zeng [et al.]. DeePMD-kit v2: A software package for deep potential models. *J. Chem. Phys.* 2023; 159 (5); P. 054801.
2. C. Devereux [et al.]. Extending the Applicability of the ANI Deep Learning Molecular Potential to Sulfur and Halogens. *J. Chem. Theory Comput.* 2020; 16 (7); P. 4192–4202.
3. K.T. Schütt [et al.]. SchNet: A continuous-filter convolutional neural network for modeling quantum interactions. *Advances in Neural Information Processing Systems.* 2017; 30; P. 992–1002.
4. Y. Hayashi [et al.]. RadonPy: Automated Physical Property Calculation using All-atom Classical Molecular Dynamics Simulations for Polymer Informatics. *npj Comput. Mater.* 2022; 8 (222).
5. P. Eastman [et al.]. OpenMM 7: Rapid development of high performance algorithms for molecular dynamics. *PLoS Comput. Biol.* 2017; 13 (7); P. 1005659.

SIMULATION OF POLYPHENYLENE SULPHIDE BY CLASSICAL MOLECULAR DYNAMICS METHOD USING THE ANI-2X FORCE FIELD

L.O. Vilyaev, D.V. Zavyalov, A.G. Polikarpova

Volgograd State Technical University

Abstract: the work uses a deep learning interatomic potential model for classical polymer molecular dynamics. Test modeling of polyphenylene sulfide was carried out. Based on the simulation results, the used model adequately describes the force fields and can be used for further research.

Keywords: deep learning, classical molecular dynamics, polyphenylene sulfide.

ВЫЧИСЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ GAMESS

Д.В. Завьялов, В.М. Гараев

Волгоградский государственный технический университет
vadimas@list.ru

Аннотация: в программном пакете Gamess было реализовано множество алгоритмов для многих методов вычисления квантовой химии. Он позволяет выполнять вычисления параллельно, но нет возможности проводить конвейерные расчеты, то есть автоматизировано выполняется целый ряд последовательных вычислений, где результат одних передается в другое по цепочке. Такие программы как Avogadro, MacMolPlt и др. позволяют только визуализировать результаты вычислений. С этой целью была написана вспомогательная программа, выполняющая роль автоматизации вычислений и отправки результатов в указанные адреса.

Ключевые слова: Gamess, автоматизация вычислений, библиотеки ASE и OpenBabel, входные файлы, формирование отчета, отправка данных результата.

Для вычислений характеристик молекулярных орбиталей в квантовой химии используется программный пакет GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System). Более подробно можно ознакомиться на сайтах www.msg.chem.iastate.edu, <https://pandia.ru/text/77/185/11025.php>.

С целью автоматизации конвейерных вычислений для GAMESS была предложена ниже описанная программа, написанная на Python. Очень важно в добавок к основной среде Anaconda Python добавить библиотеки ASE (AtomicSimulationEnvironment) – для построения входных данных, OpenBabel – для преобразования файлов в форматы .gamout и .mol. Список этих пакетов находится в файле *requirements.txt*. Для установки этих пакетов необходимо прописать следующее:

```
(base) [vadimas@headnode ~]$ pip install -r requirements.txt
```

Рис. 1. Командная строка для установки библиотек

Исходными данными для скрипта является текстовый файл (его нужно скопировать в папку со всеми модулями программы) с одним или несколькими структурами химических соединений типа SMILES (*smiles.txt*), например:

```
CCCC12CC3CC(CC(C3)(C2)CCN2C(=O)c3cc4c(cc3C2=O)C(=O)N(C)C4=O)C1  
Cc1ccc(cc1)C12CC3CC(CC(C3)(C2)CN2C(=O)c3cc4c(cc3C2=O)C(=O)N(C)C4=O)C1
```

Рис. 2. Пример файла smiles.txt

Которые в дальнейшем будут автоматически будут переведены в нужный формат для программы в JSON файле, в такой вид:

```
{
  "1": "CCCC12CC3CC(CC(C3)(C2)CCN2C(=O)c3cc4c(cc3C2=O)C(=O)N(C)C4=O)C1",
  "2": "Cc1ccc(cc1)C12CC3CC(CC(C3)(C2)CN2C(=O)c3cc4c(cc3C2=O)C(=O)N(C)C4=O)C1",
}
```

Рис. 3. Пример файла smiles.json

Для корректной работы вычислений необходимо заполнить файл *config.json*:

```
{
  "temp": "tmp",
  "path": "./rungms",
  "version": "00",
  "n_iter": 60000,
  "ncpus": 8
  "emails": "vadimas@list.ru"
}
```

Рис. 4. Пример файла config.json

Эти параметры будут использоваться в пакете GAMESS, а также в emails можно указать адреса, куда будут отправляться результаты.

После установки пакета GAMESS в файле *rungms* требуется указать путь для временных файлов вычислений и нахождения самого GAMESS:

```
set SCR=/storage/vadimas/games-files/$4
set USERSCR=/storage/vadimas/games-files/$4
set GMSPATH=/opt/games
```

Рис. 5. Строки установки параметров в файле rungms

Для универсальности настроек отправки данных на электронные адреса используется файл *.env*, где устанавливаются параметры той почты, из которой будет осуществляться отправка:

```
MAIL_MAILER="..."
MAIL_HOST="..."
MAIL_PORT="..."
MAIL_USERNAME="..."
MAIL_PASSWORD="..."
MAIL_ENCRYPTION="..."
MAIL_FROM_ADDRESS="..."
```

Рис. 6. Содержание файла .env

После всех этих подготовительных процедур можно запускать нашу задачу – из исходной папки нужно запустить команду:

```
(base) [vadimas@headnode ~]$ python sbatch.py
```

Рис. 7. Строка запуска расчётов

После запуска с помощью модуля *filedelet.py* очищается папка для временных файлов.

```
delete_files_in_folder('/storage/vadimas/gamess-files/temp/')
```

Рис. 8. Фрагмент модуля filedelet.py

В модуле *Job.py* выполняется основная работа: во-первых – инициализация вычисляемого материала с его порядковым номером:

```
def __init__(self, material: str, material_name: str, config: dict, opt_params: dict, nrg_params: dict, report: BaseReport):
```

Рис. 9. Фрагмент модуля Job.py

Во-вторых – отправка всех данных в модуль *gamess.py* для получения входных файлов для расчетов с помощью класса *GameSSInput* и запускается сам процесс расчетов:

```
optimization_input_file = GAMESSInput(mol_filename=mol_filename, params=self.opt_params).create_inp_file()
optimization_output_file = self.material_name + '_opt.gamout'
gamess.run(input_file=optimization_input_file, ncpus=self.config['ncpus'], output_file=optimization_output_file)
energy_input_file = GAMESSInput(mol_filename=optimization_coords, params=self.nrg_params).create_inp_file()
energy_output_file = self.material_name + '_nrg.gamout'
gamess.run(input_file=energy_input_file, ncpus=self.config['ncpus'], output_file=energy_output_file)
```

Рис. 10. Запуск расчетов в файле Job.py

В-третьих – формирование отчета в модуле *report.py* и перенос всех полученных файлов в папку с результатами *Result* и отправка их на указанные электронные адреса.

```
self.report.get_report(energy_output_file)
copyfile('/home/vadimas/Gamess_calculations/', '/home/vadimas/Gamess_calculations/Result/')
sendmail()
delete_files_in_folder('/home/vadimas/Gamess_calculations/Result/')
```

Рис. 11. Обработка результатов в Job.py

После отправки результатов происходит чистка папки *Result* и программа готова для другой задачи вычислений, останется только скопировать туда следующий текстовый файл типа *smiles.txt*.

Литература

1. Github-репозиторий – URL: <https://github.com/nidemidovich/gamess-calculations>
2. Gamess – URL: <https://www.msg.chem.iastate.edu>
3. Комплекс квантово-механических расчетов GAMESS
<https://pandia.ru/text/77/185/11025.php>.

CALCULATIONS OF PHYSICAL CHARACTERISTICS OF MOLECULAR ORBITALS USING GAMESS

D.V. Zavyalov, V.M. Garayev

Volgograd State Technical University

Abstract: the Gamess software package has implemented many algorithms for many quantum chemistry calculation methods. It allows you to perform calculations in parallel, but there is no possibility to carry out pipeline calculations, that is, a whole series of sequential calculations are automatically performed, where the result of one is transferred to another along the chain. Programs such as Avogadro, MacMolPlt, etc. only allow you to visualize the results of calculations. For this purpose, an auxiliary program was written to automate calculations and send results to specified addresses.

Keywords: Gamess, calculation automation, ASE and OpenBa-bel libraries, input files, report generation, sending result data.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАЦИОНАРНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ ВНУТРИ ПРЯМОШОВНОЙ СТАЛЬНОЙ ТРУБЫ

В.С. Стариков¹, В.Н. Глазнев²

¹АО Предприятие подводно-технических работ «Пётр», Воронеж
stvase@mail.ru

²Воронежский государственный университет

Аннотация: приведены результаты физико-математического моделирования магнитного поля внутри стальной прямошовной трубы. Дана характеристика особенностям распределения магнитного поля внутри трубного изделия. Показана необходимость применения результатов исследования в процессе камеральной обработки материалов полученных внутритрубным дефектоскопом при проведении магнитного метода неразрушающего контроля.

Ключевые слова: внутритрубная диагностики, неразрушающий контроль, магнитное поле внутри стальной прямошовной трубы, намагниченность, стационарное магнитное поле.

Внутритрубная дефектоскопия является передовым направлением непрерывного мониторинга технического состояния трубопроводных систем в нефтегазовой отрасли. Типичным объектом такой диагностики являются прямошовные стальные трубы, применяемые при строительстве линейных (сухопутных) участков и подводных переходов. Технологический процесс изготовления трубных изделий основан на формовке горячекатаного стального листа [1].

Современные внутритрубные дефектоскопы основываются на магнитном, ультразвуковом и иных методах неразрушающего контроля [2, 3]. При этом, несмотря на применение самых совершенных технологий, сохраняются неопределённости при трактовке результатов исследований, что обусловлено сложностью решаемых задач [4-6]. Дополнительно к внутритрубным магнитным методам используют наземную высокоточную магниторазведку, позволяющую получить дополнительную информацию о состоянии заглублённого нефтегазопровода [7]. Однако, до настоящего времени отсутствуют содержательные физические модели распределения стационарного магнитного поля внутри трубы, что не позволяет надёжно выделять аномальную компоненту поля, обусловленную техническими дефектами.

Предложенная нами обобщённая модель магнитных характеристик трубных элементов позволяет рассчитать распределение внешнего магнитного поля трубопровода [8]. Данная модель основана на прямых измерениях магнитной восприимчивости [9] и остаточной намагниченностей [10] образцов тела прямошовной сварной трубы большого диаметра. При этом выявлено преобладание остаточной намагниченности над индуктивной примерно в три-четыре раза.

Развитая содержательная модель изучаемого объекта позволила перейти от упрощенных двухмерных вычислений [11] к трёхмерному моделированию

магнитного поля прямошовной стальной трубы. Отметим, что при выполнении вычислений не учитывались возникающие изменения, сосредоточенные на участках сварных швов. Данный аспект, несомненно, повлияет на распределение аномального магнитного поля трубопровода, но кардинальным образом не изменит его [12]. Созданный программный модуль для расчёта компонент индукции и модуля вектора магнитного поля от прямошовной стальной трубы [10], позволяет моделировать как внешнее, так и внутреннее поле отдельно взятого трубного изделия или совокупности таких элементов при различных ориентировках вектора остаточного намагничивания материала. Примеры такого моделирования для стальной прямошовной трубы диаметром 530 мм с толщиной стенки 8 мм показаны ниже.

На практике результаты наблюдений за распределением параметров магнитного поля, выполненные снарядом-дефектоскопом перемещающемся в направлении течения транспортируемого продукта, представляются в виде графиков зависимости изучаемого параметра по длине трубопровода [5, 6]. В рамках нашего моделирования аналогичным образом показаны графики стационарного магнитного поля внутри трубопровода (рис. 1), демонстрирующие сложность картины поля в местах сварного стыка элементов труб в зависимости от ориентировки вектора остаточной намагниченности соседствующих элементов системы.

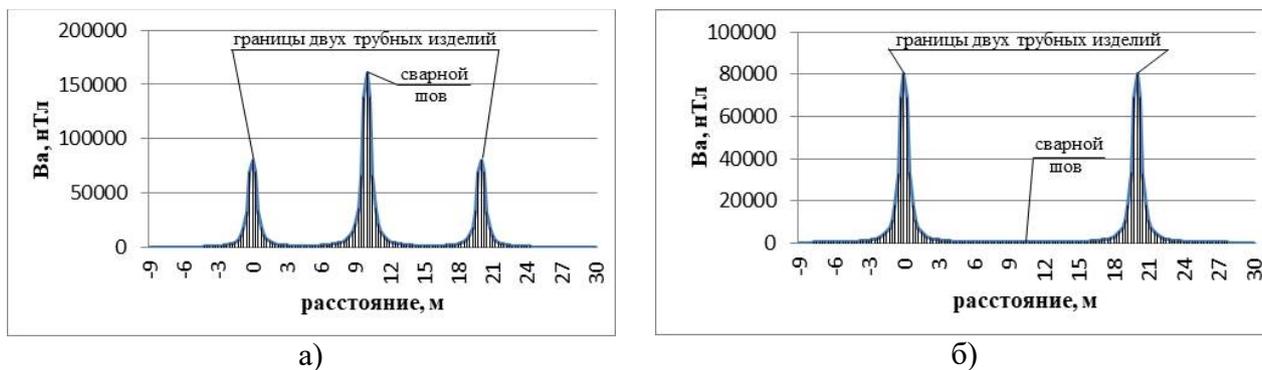


Рис. 1. Распределение модуля вектора стационарного магнитного поля внутри трубного изделия по продольному сечению при различных направлениях векторов остаточной намагниченности трубных элементов: а) антипараллельное; б) однонаправленное

Отметим, что ранее авторами [9, 11, 12] высказывалось мнение о необходимости выполнения сварных работ на этапе строительства нефтегазопроводов в соответствии с принципом одинаковой направленности векторов остаточной намагниченности отдельных элементов труб. Соблюдение этого принципа позволит значительно снизить влияния напряжённости аномальных магнитных полей сооружаемого инженерного объекта и повысить его эксплуатационные показатели в долгосрочной перспективе.

Ещё один результат моделирования, приведённый на рис. 2, демонстрирует распределение стационарного магнитного поля внутри трубного изделия

по его поперечному сечению, проходящему через геометрический центр отдельного трубного элемента. Отметим, что здесь наблюдается почти десятикратный рост модуля вектора индукции магнитного поля по мере приближения к внутренней поверхности тела трубы.

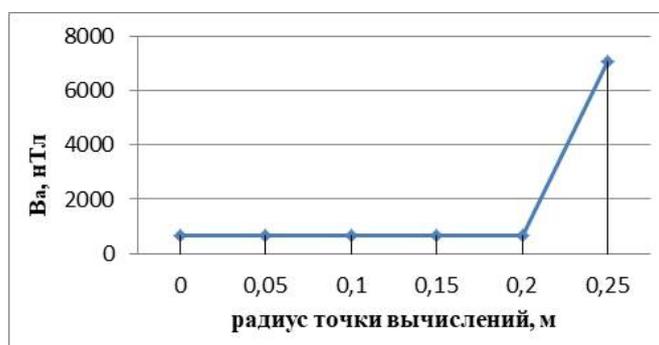


Рис. 2. Распределение модуля вектора индукции стационарного магнитного поля внутри трубного изделия (по радиусу сечения)

Результаты моделирования стационарного магнитного поля внутри прямошовной стальной трубы, опирающиеся на аппроксимационный подход вычислительной схемы моделирования и на реалистичные соотношения компонент вектора остаточного и индуктивного намагничений, позволяют рассматривать достаточно общий случай методов внутритрубной диагностики.

Литература

1. Сокуренок В.П., Ворона В.М., Ившин П.Н., Кузенко Н.Ф., Ганзина В.Ф. Трубы стальные электросварные прямошовные. ГОСТ 10704-91 / М.: Росстандарт, 2015.
2. Коваленко А.Н., Уланов В.В., Шестаков Р.А. Методы неразрушающего контроля и диагностики газонефтепроводов. Ч. 1 [Электронный ресурс]: учеб. пособие. URL: <http://elib.gubkin.ru/content/23048> (дата обращения: 21.05.2020).
3. Коваленко А.Н., Уланов В.В., Шестаков Р.А. Методы неразрушающего контроля и диагностики газонефтепроводов. Ч. 2 [Электронный ресурс]: учеб. пособие. URL: <http://elib.gubkin.ru/content/23050> (дата обращения: 19.05.2020).
4. Дейнеко С.В. Методология анализа и оценки надежности трубопроводных систем газоснабжения и линейной части магистральных газопроводов // Промышленный сервис. 2014. № 1 (50). С. 24-31.
5. Уланов В.В. Расчет времени становления магнитного поля в стенке магистрального газопровода при проведении внутритрубной диагностики // Территория Нефтегаз. 2019. № 10. С. 82-87.
6. Велькер Н.Н., Бондаренко А.В., Вершинин А.С., Дашевский Ю.А. Применение нейронных сетей для решения обратной задачи внутритрубной магнитной дефектоскопии магистральных трубопроводов // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2018. – Т. 3. – С. 81-87. – DOI 10.18303/2618-981X-2018-3-81-87.
7. Стариков В.С. Инженерная магнитометрия при исследовании технического состояния стальных трубопроводов большого диаметра // Вестник ВГУ. Сер.: Геология, 2016, №3. С. 114-118.
8. Стариков В.С., Глазнев В.Н. Особенности построения физико-математической модели магнитного поля стальной прямошовной трубы // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2023. № 1–2. С. 12–17.

9. Стариков В.С. Инженерная магнитометрия при исследовании технического состояния стальных трубопроводов большого диаметра. // Вестник ВГУ. Серия: Геология. 2016, №3. С.114-118.

10. Глазнев, В.Н., Стариков, В.С. Остаточная намагниченность и внешнее магнитное поле прямошовных стальных труб // Вестник ВГУ. Сер.: Геология, 2018, №3. С. 83-92.

11. Крапивский Е.И., Некучаев В.О. Дистанционная магнитометрия газонефтепроводов / Ухта: Изд. УГТУ, 2011. 142 с.

12. Стариков В.С., Глазнев В.Н. Стационарное магнитное поле модели прямошовной стальной трубы / Физико-математическое моделирование систем: материалы XXIII Международного семинара / Отв. ред. И.Л. Батаронов; ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет». Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2022. С. 89-94.

SIMULATION OF A STATIONARY MAGNETIC FIELD INSIDE OF THE MODEL OF LONGITUDINAL STEEL PIPE

V.S. Starikov¹, V.N. Glaznev²

¹“PETER” JOINT – STOCK С°. Diving Services, Voronezh

²Voronezh State University

Abstract: the results of physical and mathematical modeling of the magnetic field inside the model of a longitudinal steel pipe are presented. The characteristic features of the distribution of the magnetic field inside the pipe product are given. The necessity of applying the results of the study in the processing of materials obtained by an in-tube detector with a magnetic control method is demonstrated.

Keywords: in-pipe diagnostics, nondestructive inspection, magnetic field inside of longitudinal steel pipe, stationary magnetic field.

ОБ АВТОМОДЕЛЬНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ МОДУЛЕ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ТУРБУЛЕНТНЫМ ПОТОКОМ

О.А. Дорохова

Воронежский государственный технический университет
dezhinaksu@mail.ru

Аннотация: исследуется характер распределения температуры по поверхности термоэлемента, охлаждаемого плоским турбулентным потоком теплоносителя. Расчет осуществлялся в рамках низкорейнольдсовой $k-\omega$ модели турбулентности, применимой в пристеночной зоне. Показано, что распределение температуры на поверхности термоэлемента имеет автомодельный характер и состоит из двух участков. Установлено, что распределение безразмерной температуры при фиксированных числах Прандтля и Рейнольдса отличается только масштабным множителем. Этот множитель линейно зависит от критериального параметра термоэлемента. Найдено модифицированное выражение числа Нуссельта для термоэлектрического охлаждения.

Ключевые слова: турбулентный теплоперенос, термоэлектрический модуль, $k-\omega$ модель.

Термоэлектрические модули активно используются для эффективного отвода тепла от тепловых источников в различных системах [1-3]. Имеющиеся методики расчета термоэлектрических охладителей [4-13] не учитывают переходного характера теплопередачи на термоэлементе. Этот недостаток можно устранить с использованием конечно-элементного моделирования теплопередачи [14-17]. Расчеты, проведенные для ламинарного потока [18] подтверждают применимость данного метода и показывают неэффективность ламинарного охлаждения термоэлектрического модуля. Охлаждение в турбулентном потоке исследовалось в [19] и показало наличие автомодельности в распределении температуры на термоэлементе, однако использование пристеночных функций в рамках $k-\varepsilon$ модели не позволило установить явный вид зависимостей. В настоящей работе указанный подход развивается, применительно к турбулентному потоку в рамках $k-\omega$ модели, позволяющей корректно восстановить температурный профиль на стенке.

Постановка задачи

Рассматривается задача теплообмена между плоскопараллельным турбулентным потоком теплоносителя (ТН) и термоэлементом (ТЭ), на который поступает однородный внешний поток тепла с плотностью q_0 (рис. 1). ТЭ преобразует этот поток и передает в ТН тепловой поток с плотностью q_1 .

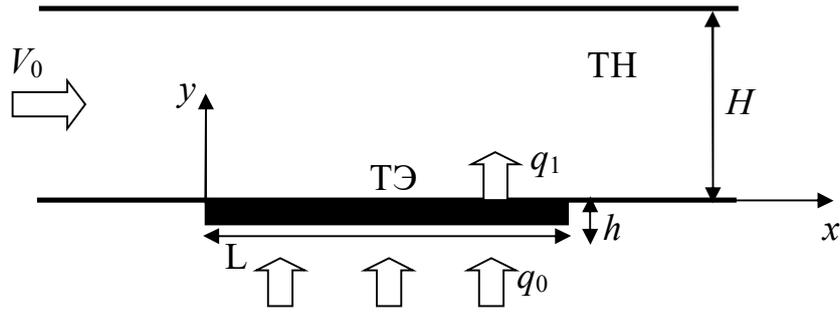


Рис. 1. Схема теплообмена

Теплообмен в потоке ТН в турбулентном режиме описывается уравнением [20-23]:

$$\rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = \text{div}(\lambda \nabla T) + Q, \quad (1)$$

где ρ – плотность ТН, C_p – удельная теплоемкость, \mathbf{u} – усредненное по Рейнольдсу поле скоростей ТН, λ – турбулентный коэффициент теплопроводности, Q – скорость диссипации турбулентной энергии.

Поле скоростей ТН рассчитывается в k - ω модели турбулентности при заданной средней скорости V течения ТН, тем самым фиксировалось число Рейнольдса задачи.

Уравнения термоэлемента записаны в приближении эффективных значений физических параметров, не зависящих от температуры [1, 2]:

$$q_0 = \alpha j T_0 - \frac{j^2 h}{2\sigma} - \frac{\Lambda}{h} (T_1 - T_0), \quad (2)$$

$$q_1 = \alpha j T_1 + \frac{j^2 h}{2\sigma} - \frac{\Lambda}{h} (T_1 - T_0). \quad (3)$$

Здесь α – коэффициент Зеебека, σ – удельная электропроводность, Λ – коэффициент теплопроводности термоэлектрического материала, j – плотность электрического тока в ТЭ, h – толщина ТЭ.

Граничные условия, как и в [18, 19], включали однородное распределение температуры потока $T_{\text{вх}}$ на входе, теплонепроницаемость стенок, кроме ТЭ, а также давление и отсутствие кондуктивного продольного потока тепла на выходе. Для тепловой и гидродинамической стабилизации потока вводились буферные зоны на входе и выходе.

Преобразование уравнений (1-3) к безразмерным переменным:

$$j = j_m \zeta, \quad q = q_m \tilde{q}, \quad T = T_{\text{вх}} (1 + \theta), \quad x = H \xi, \quad y = H \eta, \quad (4)$$

где

$$j_m = \frac{\Lambda}{\alpha h}, \quad q_m = \frac{\lambda T_{\text{вх}}}{H}. \quad (5)$$

позволяет записать уравнение (1) и граничное условие (2-3) в виде [18, 19]:

$$\text{Pe } \mathbf{v} \cdot \nabla \theta = \text{div} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \nabla \theta \right) + \tilde{Q}, \quad (6)$$

$$-\frac{\partial \theta}{\partial \eta}(\xi, 0) = Q + \Upsilon \theta(\xi, 0), \quad 0 < \xi < \xi_0. \quad (7)$$

Здесь $\xi_0 = L/H$,

$$\text{Pe} = \frac{V \rho C_p H}{\lambda} \quad (8)$$

– число Пекле для ТН,

$$Q = \frac{\tilde{q}_0}{1+\zeta} + \Upsilon \left(1 + \frac{2+\zeta}{2z} \right), \quad \Upsilon = \frac{\zeta^2}{\chi(1+\zeta)} \quad (9)$$

– безразмерные параметры ТЭ, как теплового источника, z – коэффициент Иоффе,

$$\chi = \frac{\lambda h}{\Lambda H} \quad (10)$$

– симплекс геометрических и физических параметров ТЭ и ТН.

Из теории подобия следует, что при такой постановке задачи распределение температуры в потоке будет иметь вид [18, 19]:

$$T = T_{\text{вх}} + T_{\text{вх}} Q \Phi \left(\frac{x}{H}, \frac{y}{H}; \text{Re}, \text{Pr}, \Upsilon \right). \quad (11)$$

а температура вдоль поверхности ТЭ со стороны ТН будет описываться выражением:

$$\theta = Q \Phi_0 \left(\frac{x}{H}; \text{Re}, \text{Pr}, \Upsilon \right). \quad (12)$$

Для выяснения характера зависимости Φ_0 от критериальных параметров была проведена серия из 150 расчетов.

Вычислительный эксперимент

Для расчета использовалась следующая геометрия: высота потока ТН составляла $H = 5$ мм, расчетная длина ТЭ $L = 150$ мм, что соответствовало $\xi_0 = 30$. Конечно-элементная сетка в области начала ТЭ показана на рис. 2. Число степеней свободы на этой сетке составило 1815 тыс., время одного расчета на 6-ядерном процессоре – 25÷40 мин. Численный расчет производился в конечно-элементном комплексе программ Ansys [23]. Примеры полученных распределений температуры по поверхности ТЭ представлены на рис. 3-5а.

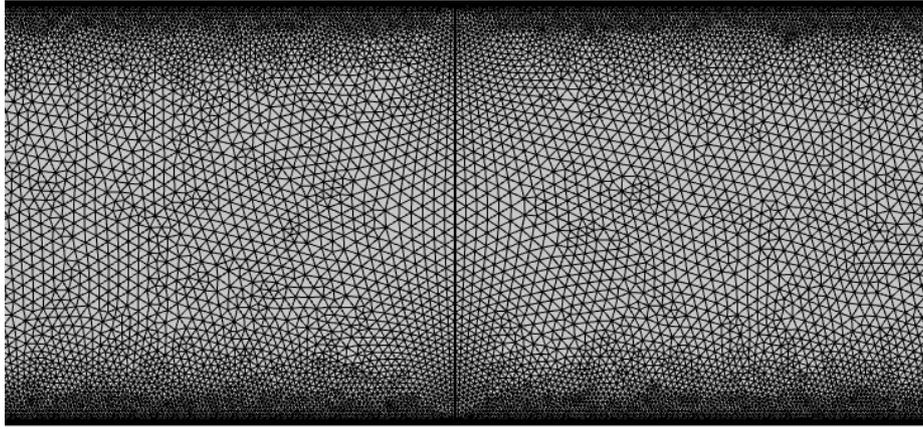


Рис. 2. Вид сетки расчетной области

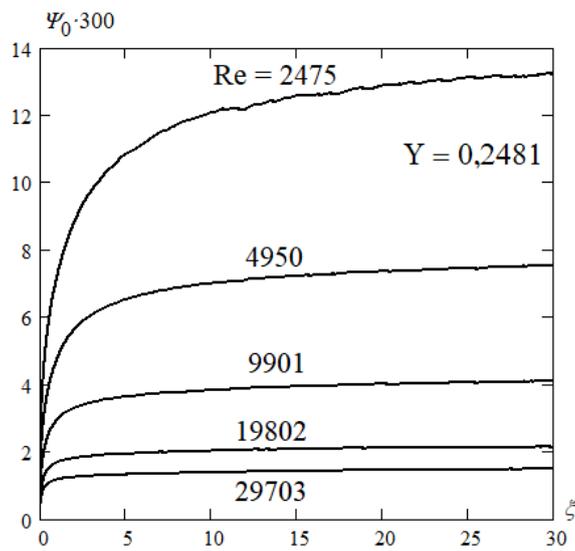


Рис. 3. Распределение температуры вдоль ТЭ при различных числах Рейнольдса и $Pr = 7,07$

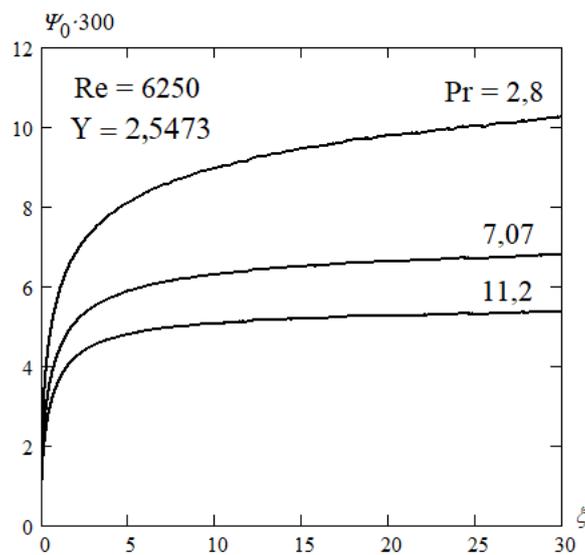


Рис. 4. Распределение температуры вдоль ТЭ при различных числах Прандтля и $Re = 6250$

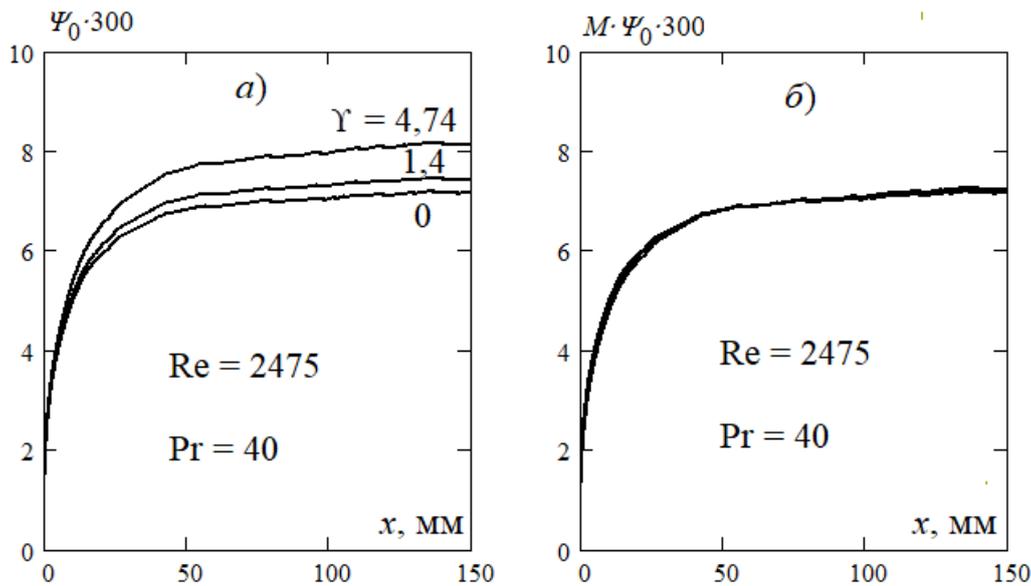


Рис. 5. Распределение температуры вдоль ТЭ при различных значениях параметра γ (а) и его масштабное преобразование (б)

Весь цикл расчетов проводился в диапазоне изменения параметров $Re = 2500 \div 100000$; $Pr = 0.98 \div 40$; $\gamma = 0.25 \div 25$. Качественно результаты подобны представленным на рис. 3-5а.

Как видно, увеличение чисел Рейнольдса и Прандтля приводит к уменьшению уровня температуры поверхности ТЭ, а увеличение параметра γ – к росту температуры.

Исследуем далее характер полученных распределений температуры.

Обработка результатов эксперимента

Сначала рассмотрим общие закономерности распределения температуры. Поскольку типичной формой координатной зависимости на начальном участке является $\sqrt[3]{\xi}$, то перестроим полученные распределения в координатах

$$\frac{1}{\Phi_0} \div \frac{1}{\sqrt[3]{\xi}}.$$

Результаты такой обработки приведены на рис. 6 для кривых, изображенных на рис. 3-4. Сплошными линиями изображены зависимости, взятые из рис. 3, а штриховыми – из рис. 4. Также добавлены два распределения, полученные при $Pr = 20$ и $Pr = 40$ (как на рис. 5). Из рис. 6 видно, что все распределения имеют подобный (автомодельный) характер и содержат два линейных участка, соединяемых плавным переходом в районе $\xi \sim 1$, практически независимо от чисел Re и Pr (а следовательно, и числа Pe).

Правые линейные участки на рис. 6 соответствуют области $\xi < 0,3$; или $x < H/3$. Это область формирования теплового потока в пристеночной зоне (рис. 7) имеет малую длину, выходящую за рамки одномерной модели.

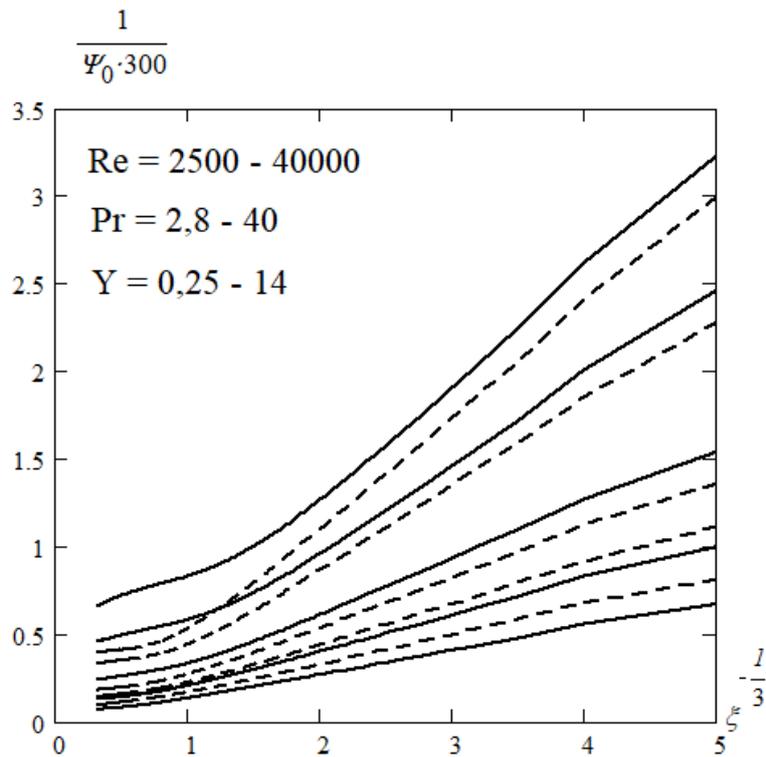


Рис. 6. Структура распределения температуры вдоль ТЭ

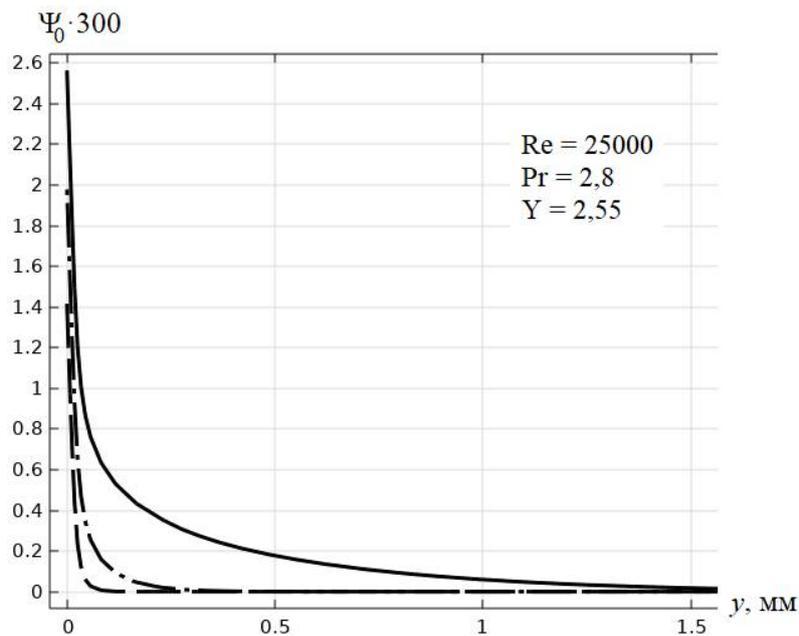


Рис. 7. Распределения температуры по глубине потока в различных сечениях: $\xi = 0,2$ (---); $\xi = 1$ (- · -); $\xi = 10$ (—)

Левые линейные участки на рис. 6 имеют место при $\xi > 8$; или $x > 8H$. Эта область соответствует проникновению теплового потока в турбулентное ядро (рис. 7) и определяет регулярную часть профиля температуры.

Характер зависимости распределения температуры от чисел Рейнольдса и Прандтля в итоге имеет сложную структуру, определяемую многими факторами, не учитывавшимися в рассматриваемой модели. В связи с этим эта зависи-

мость далее не анализируется и рассматривается как некоторая заданная функция $\Phi_{00}(\xi)$.

Обратимся теперь к рассмотрению влияния параметра Υ (рис. 5). Как показал анализ всех полученных распределений, в первом приближении профили температуры, полученные при фиксированных значениях Re и Pr , отличаются только делением на масштабный множитель M , зависящий от Υ (рис. 5б).

На рис. 8-13 приведена зависимость $M(\Upsilon)$ при изменении числа Рейнольдса при фиксированном числе Прандтля (рис. 8-12) и при изменении числа Прандтля при фиксированном Re (рис. 13). Из приведенных данных видно, что в области $\Upsilon < 1$ обнаруживается некоторое anomальное нерегулярное изменение множителя M . Абсолютная величина этой аномалии менее 5%, поэтому в дальнейшем рассмотрении она не учитывается.

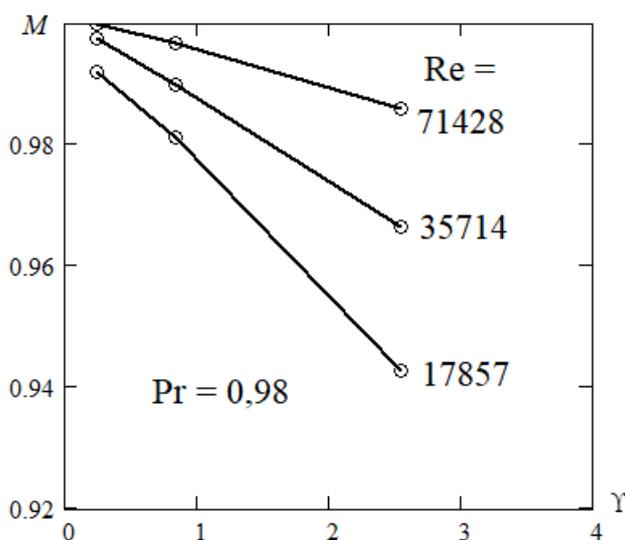


Рис. 8. Зависимость масштабного множителя от Υ и Re при $Pr = 0,98$

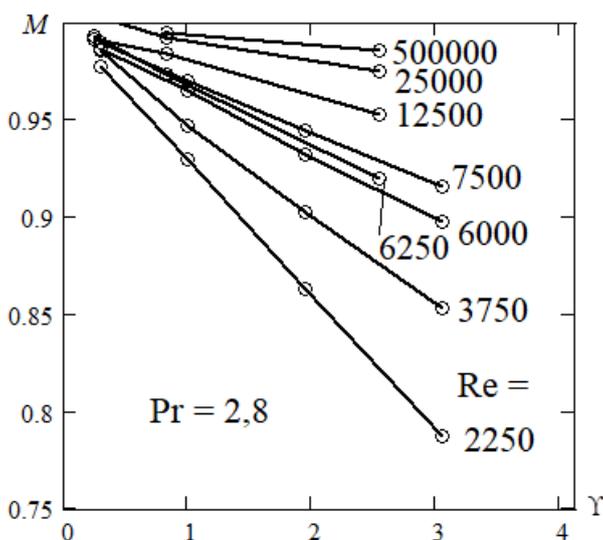


Рис. 9. Зависимость масштабного множителя от Υ и Re при $Pr = 2,8$

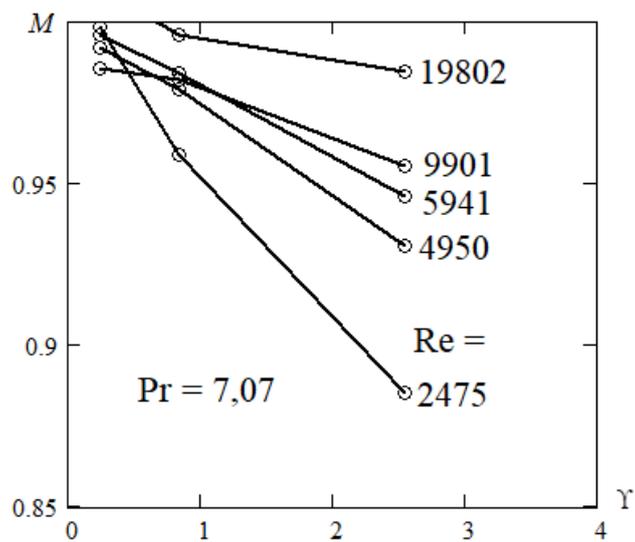


Рис. 10. Зависимость масштабного множителя от γ и Re при $Pr = 7,07$

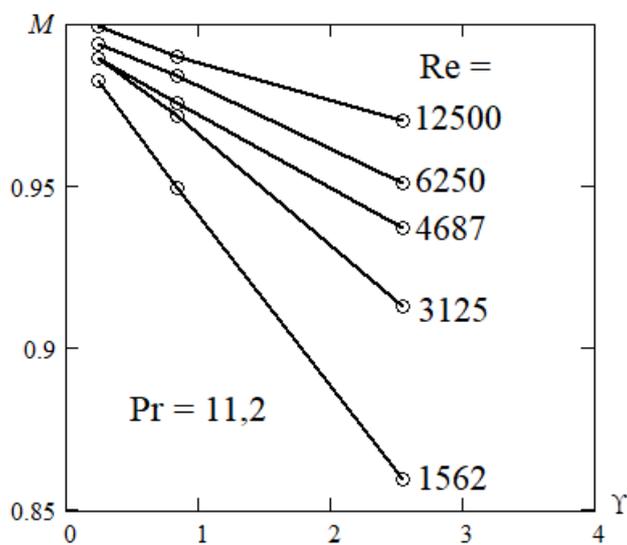


Рис. 11. Зависимость масштабного множителя от γ и Re при $Pr = 11,2$

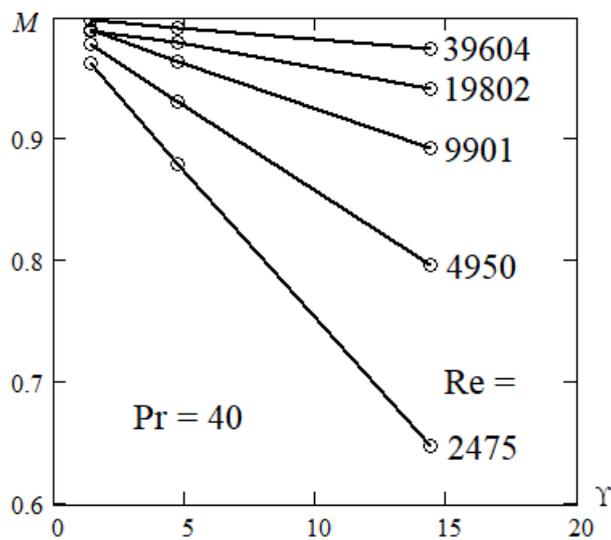


Рис. 12. Зависимость масштабного множителя от γ и Re при $Pr = 40$

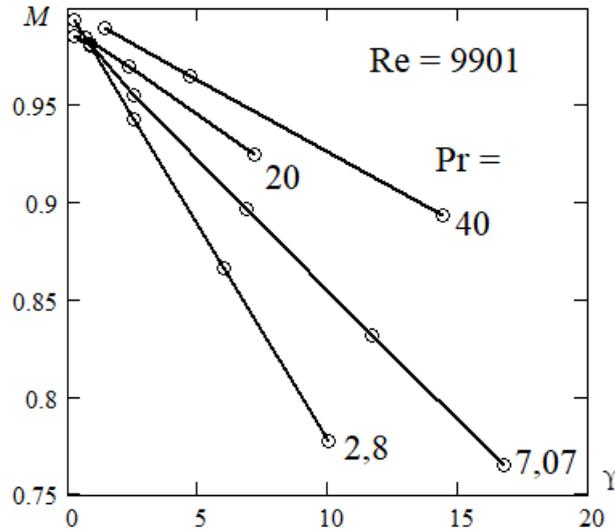


Рис. 13. Зависимость масштабного множителя от Υ и Pr при $Re = 9901$

В области $\Upsilon > 1$, представляющей основной практический интерес, зависимость масштабного множителя от параметра Υ строго линейная (рис. 12, 13). Поэтому для удобства множитель M определялся по отношению к распределению температуры, полученному для $\Upsilon = 0$, тогда функция $\Phi_{00}(\xi)$ будет представлять распределение приведенной безразмерной температуры по поверхности ТЭ при выключенном режиме охлаждения ТЭ, то есть в обычном режиме теплообмена при заданном тепловом потоке.

Параметры линейной части зависимости $M(\Upsilon)$, найденные по данным рис. 8-13, приведены в табл. 1. Как видно из приведенных результатов, величину отсекаемого отрезка в пределах используемого приближения можно считать равной единице. Тогда для зависимости $\Phi_0(\xi)$ получим следующее выражение:

$$\Phi_0(\xi) = \frac{\Phi_{00}(\xi)}{1 - \alpha\Upsilon}. \quad (13)$$

Здесь α – наклон зависимости $M(\Upsilon)$, приведенный в табл. 1 (для удобства в формуле (13) выбран знак коэффициента, противоположный использованному в табл. 1).

Согласно данным табл. 1, параметр α зависит как от числа Рейнольдса, так и от числа Прандтля, причем с ростом последних его величина монотонно уменьшается до нуля. В таком случае естественно предположить степенную модель для аппроксимации данного параметра:

$$\alpha = A Re^m Pr^n, \quad (14)$$

где A , m , n – параметры модели. Определение этих параметров целесообразно проводить по методу наименьших квадратов в линеаризованной по параметрам модели.

Таблица 1

Параметры линейной части зависимости $M(Y)$

№ рас- чета	Re	Pr	Наклон, $-\alpha$	Отрезок
1	2250	2,8	-0,06928	0,999
2	3750	2,8	-0,04566	0,993
3	6000	2,8	-0,0328	0,998
4	6250	2,8	-0,03098	0,999
5	7500	2,8	-0,02622	0,996
6	12500	2,8	-0,0181	0,999
7	25000	2,8	-0,01036	1,007
8	50000	2,8	-0,00562	1
9	2475	7,07	-0,04313	0,995
10	4951	7,07	-0,02801	1,002
11	9901	7,07	-0,01559	0,99
12	19800	7,07	-0,0066	1,006
13	1563	11,2	-0,05264	0,994
14	3125	11,2	-0,03423	1
15	4688	11,2	-0,02268	0,995
16	6250	11,2	-0,01914	0,986
17	12500	11,2	-0,01154	0,999
18	2475	40	-0,02387	0,993
19	4951	40	-0,01386	0,997
20	9901	40	-0,00737	1
21	19800	40	-0,00393	0,999
22	39600	40	-0,00172	1,01
23	17860	0,98	-0,01816	0,997
24	35710	0,98	-0,01279	1,001
25	71430	0,98	-0,00561	1,001

Для линеаризации модели по неизвестным параметрам прологарифмируем равенство (14), в результате получим:

$$\ln \alpha = A' + m \ln Re + n \ln Pr, \quad A' = \ln A. \quad (15)$$

Тогда коэффициенты A' , m , n находятся методом множественной линейной регрессии по переменным $\ln Re$ и $\ln Pr$ и для функции отклика $\ln \alpha$. Эта регрессия была реализована в табличном процессоре Excel с определением доверительных интервалов коэффициентов модели с доверительной вероятностью 95%. На 5% уровне значимости была показана высокая значимость полученных коэффициентов (p -значение составляло порядка 10^{-5}). Для коэффициента A затем потребовалось потенцирование для определения натурального значения. Следует отметить, что логарифмирование, вообще говоря, вносит систематическую погрешность в определение коэффициентов, в первую очередь коэффици-

ента A , но ввиду достаточно большой выборки и принятой точности расчета эта погрешность несущественная.

Результаты определения параметров и их доверительные интервалы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты аппроксимирующей зависимости (14)

Параметр	Значение	Доверительный интервал
A	84	(56; 128)
m	-0,41	(-0,45; -0,38)
n	-0,85	(-0,90; -0,81)

Для проверки качества аппроксимации также была построена диаграмма соответствия между рассчитанными по формуле (14) и полученными в вычислительном эксперименте (табл. 1) значениями (рис. 14), показывающая хорошую адекватность модели (14) в рассматриваемом случае.

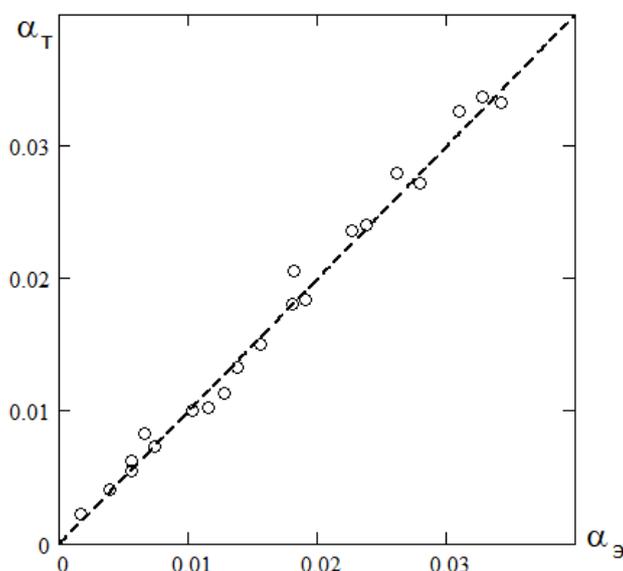


Рис. 14. Проверка качества аппроксимации масштабного множителя

В результате для параметра α получаем выражение:

$$\alpha = \frac{84}{\text{Re}^{0,85} \text{Pr}^{0,41}}. \quad (16)$$

Нетрудно видеть, что обратное к (16) выражение с учетом использованного определения числа Рейнольдса и доверительных интервалов (табл. 2) совпадает с формулой А.В. Михеева для числа Нуссельта на стационарном участке теплообмена. Тогда, обозначив указанную формулу как Nu_0 , для параметра α можно записать

$$\alpha = \frac{1}{\text{Nu}_0}. \quad (17)$$

Учитывая выражение (17) в формуле (13), получим следующее общее выражение для распределения температуры вдоль ТЭ

$$\Phi_0(\xi) = \frac{\text{Nu}_0}{\text{Nu}_0 - \Upsilon} \Phi_{00}(\xi). \quad (18)$$

Воспользуемся теперь формулой для числа Нуссельта по отношению к входной температуре, которая в используемых приведенных переменных имеет вид [18, 19]

$$\text{Nu}_\Upsilon = \Upsilon + \frac{1}{\Phi_0}. \quad (19)$$

Подставляя в выражение (19) решение (18), будем иметь

$$\text{Nu}_\Upsilon = \frac{\text{Nu}_0 - \Upsilon}{\text{Nu}_0} \frac{1}{\Phi_{00}(\xi)} + \Upsilon. \quad (20)$$

Это выражение при $\Upsilon = 0$ должно переходить в локальное число Нуссельта Nu_x в отсутствие термоэлектрического охлаждения, откуда получим

$$\text{Nu}_x = \frac{1}{\Phi_{00}(\xi)}. \quad (21)$$

В итоге из формул (20) и (21) вытекает следующая модификация локального числа Нуссельта для начального участка при термоэлектрическом охлаждении

$$\text{Nu}_\Upsilon = \frac{\text{Nu}_0 - \Upsilon}{\text{Nu}_0} \text{Nu}_x + \Upsilon, \quad (22)$$

Обычно локальное число Нуссельта записывается в виде $\text{Nu}_x = \text{Nu}_0 \varphi(\xi)$, где $\varphi(\xi) \rightarrow 1$ с ростом ξ [20-22]. Тогда формуле (22) можно придать вид

$$\text{Nu}_\Upsilon = (\text{Nu}_0 - \Upsilon) \varphi(\xi) + \Upsilon, \quad (23)$$

Формула (23) показывает модификацию обычно используемого выражения для локального числа Нуссельта при наличии активного термоэлектрического элемента. Отметим, что при увеличении координаты ξ согласно (23) имеет место $\text{Nu}_\Upsilon \rightarrow \text{Nu}_0$, то есть влияние термоэлектрического элемента на стационарное число Нуссельта отсутствует.

Заключение

Полученные модификации распределения температуры вдоль ТЭ и коэффициента теплоотдачи позволяют непосредственно выводить параметры теплообмена с ТЭ на основе известных зависимостей, полученных без ТЭ.

Следует отметить, что представленные результаты являются упрощенными, так как получены без учета асимптотического поведения температурного

профиля вдоль ТЭ и детального распределения температуры. Поэтому формулы применимы только на ограниченном промежутке начального участка, и для их обобщения требуется более детальный анализ распределения температуры.

Литература

1. Мартыновский В.С. Циклы, схемы и характеристики термотрансформаторов. М.: Энергия, 1979. 288 с.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Киев: Наукова Думка, 1979. 768 с.
3. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications / M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen // *Energy & Environmental Science*. 2012. V.5. No 1. P. 5147–5162.
4. Аналитическая оценка влияния термоэлектрических эффектов на интенсификацию теплоотдачи от охлаждаемой ребренной поверхности / И.М. Илюхин, А.В. Кретинин, М.И. Кирпичев, В.Г. Стогней // *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2014. Т. 10. № 1. С. 44-46.
5. Горобец Н.В., Охрем В.Г. Термоэлектрический охладитель Пельтье с дополнительным проводящим элементом // *Прикладная физика*. 2007. № 4. С. 124-127.
6. Моделирование режима Qmax термоэлектрического охладителя с учетом тепловых сопротивлений на холодной и горячей стороне / А.А. Мельников, А.М. Пири, И.В. Тарасова, Н.В. Батрамеев // *Физика и техника полупроводников*. 2017. Т. 51. № 7. С. 896–899.
7. Zaykov V., Mescheryakov V., Zhuravlov Yu. Analysis of Relationship Between the Dynamics of a Thermoelectric Cooler and Its Design and Modes Of Operation // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. V. 1/8. No 91. Pp. 12-23.
8. Анализ режимов функционирования замкнутого циркуляционного контура охлаждения с промежуточным теплоносителем / В.И. Ряжских, Ю.Ю. Громов, А.В. Ряжских, А.А. Хвостов // *Прикладная физика и математика*. 2017. №4. С.20-26.
9. Lee H. Optimal design of thermoelectric devices with dimensional analysis // *Applied Energy*. 2013. V. 106. P. 79-88.
10. Zhu L., Tan H., Yu J. Analysis on optimal heat exchanger size of thermoelectric cooler for electronic cooling applications // *Energy Conversion and Management*. 2013. V. 76. P. 685-690.
11. Optimum design and experimental study of a thermoelectric ventilator / T. Han, G. Gong, Z. Liu, L. Zhang // *Applied Thermal Engineering*. 2014. V.67. P. 529-539.
12. Pearson, M.R., Lents C.E. Dimensionless optimization of thermoelectric cooler performance when integrated within a thermal resistance network // *Journal of Heat Transfer*. 2016. V. 38. No 8. P. 081301–081301-11.
13. Mathematical modeling of hydrodynamics and heat exchange in liquid channels of the thermoelectric cooling module / A.V. Kretinin, S.L. Podvalny, D.P. Shmatov, E.E. Spitsyna // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1203. P. 012049.
14. Модель теплопередачи в проточном теплообменнике с термоэлектрическим охлаждающим элементом / И.Л. Батаронов, А.В. Кретинин, В.Ф. Селиванов, Е.Е. Спицына, Т.А. Надеина // *Альтернативная и интеллектуальная энергетика: материалы Междунар. науч.-практ. конф. Воронеж: ВГТУ, 2018. С. 119-120.*
15. A model of heat transfer in counter-current heat exchanger with a thermoelectric cooling element / I.L. Bataronov, A.V. Kretinin, V.F. Selivanov, E.E. Spitsyna, T.A. Nadeina // *2018 International Theoretical and Practical Conference on Alternative and Smart Energy (TPCASE 2018): Proc. Lancaster: DESTech Publication inc., 2019. P. 30-36.*
16. Анализ методик расчета теплопередачи в системах термоэлектрического охлаждения теплонапряженных элементов / С.В. Бородкин, А.В. Иванов, И.Л. Батаронов, А.В. Кретинин // *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2021. Т. 17. № 1. С. 21-31.

17. Dezhina O.A., Bataronov I.L. Finite-element stationary model of heat transfer in systems with thermoelectric elements // Антропоцентрические науки в образовании: материалы XVI Междунар. научно-практич. конф. Воронеж, 2022. С. 345-349.

18. Дорохова О.А. Моделирование распределения температуры на термоэлементе при охлаждении ламинарным потоком / О.А. Дорохова, И.Л. Батаронов, Т.А. Надеина, Н.А. Ююкин // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2023. Т. 19. № 6. С. 59-68.

19. Дорохова О.А. k- ϵ -модельный расчет температурного профиля вдоль термоэлектрического модуля при охлаждении турбулентным потоком / О.А. Дорохова // Физико-математическое моделирование систем: материалы XXIV Международного семинара. Воронеж, 2023. С. 31-42.

20. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат, 1979. 416 с.

21. Кутателадзе С.С. Теплопередача и гидродинамическое сопротивление. М.: Энергоатомиздат, 1990. 367 с.

22. Исаченко В.П. Теплопередача / В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел. М.: Энергия, 1975, 488 с.

23. Басов К.А. ANSYS и LMS Virtual Lab. Геометрическое моделирование. М.: ДМК Пресс, 2006. 240 с.

ABOUT SELF-SIMILAR TEMPERATURE DISTRIBUTION ON THERMOELECTRIC MODULE DURING COOLING BY TURBULENT FLOW

O.A. Dorohova

Voronezh State Technical University

Abstract: the nature of the temperature distribution over the surface of a thermoelement cooled by a flat turbulent coolant flow is investigated. The calculation was carried out within the framework of a low-Reynolds k - ω turbulence model applicable in the near-wall zone. It is shown that the temperature distribution on the surface of the thermoelement is self-similar and consists of two sections. It has been established that the distribution of dimensionless temperature at fixed Prandtl and Reynolds numbers differs only in the scale factor. This factor linearly depends on the criterion parameter of the thermoelement. A modified expression for the Nusselt number for thermoelectric cooling is found.

Keywords: turbulent heat and mass transfer, thermoelectric cell, k - ω model.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В УСЛОВИЯХ ГИДРО- И СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫХ СИНТЕЗОВ

И.Е. Уфлянд¹, В.А. Жинжило¹, А.Н. Утенышев²,
К.В. Боженко², В.В. Ткачев²

¹Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону
i06993@yandex.ru

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, Черноголовка

Аннотация: в работе предпринята попытка систематического анализа, направленного на моделирование синтетических процессов в зависимости от химической природы прекурсоров. Показано, что моделирование процесса не всегда протекает в соответствии с заранее определенным механизмом. Важно учитывать бифункциональные характеристики прекурсоров.

Ключевые слова: металлоорганические каркасные структуры, адсорбция, поллютанты.

Адсорбционное извлечение различных органических веществ из объектов окружающей среды, а также их адресная доставка, в частности, органических красителей и антибиотиков разных химических групп, является актуальной задачей, способной решить проблему поиска более эффективных и безопасных видов адсорбентов. В данном направлении наиболее перспективными являются технологии адсорбционного аккумуляирования поллютантов и лекарственных средств с помощью металлоорганических каркасных структур (МОК), так как они не требуют создания специальных условий хранения, могут при подборе соответствующих условий десорбировать аккумуляированные вещества, обладают необходимой химической устойчивостью в широком диапазоне значений рН среды. Относительно дешевы в производстве. Поэтому принципиальной задачей является создание новых адсорбентов, с наиболее подходящими для данной задачи структурно-энергетическими характеристиками, настраиваемыми размерами пор. В представленной работе обсуждается подход к моделированию процессов синтеза таких сорбентов на примере терефталатов кобальта, представляющих собой координационные полимеры в зависимости от прекурсоров и условий ведения процесса синтеза.

Известно, что адсорбционные свойства МОК напрямую зависят от нескольких факторов: природы самой структуры, чистоты каркаса, размера пор внутри каркаса и степени его активации. Во многом размер пор и чистота синтезированного продукта зависят от синтетической стратегии, определяемой исходными компонентами, условиями синтеза. В некоторых случаях необходимо учитывать и возможности протекания конкурирующих реакций. Успешный синтез МОК требует учитывать все эти ограничения, а следовательно необходим взвешенный подход к планированию и моделированию возможных конкурентных процессов. Подобную ситуацию мы уже наблюдали ранее [1]. Цель работы – моделирование и разработка синтеза МОК на основе терефталата ко-

бальта из минимального набора прекурсоров, не содержащих загрязняющих целевой продукт посторонними ионами или функциональными группами. В качестве синтетической стратегии был выбран хорошо разработанный сольвотермальный способ в среде диметилформамида (ДМФА). В качестве прекурсоров были использованы свежееосажденный в инертной атмосфере гидроксид кобальта и терефталевая кислота, взятые в мольном соотношении 1:2. Реагенты были помещены в стеклянную ампулу, туда же введен растворитель и после вакуумирования ампулу запаяли. Синтез проводили при температуре 125°C в металлическом сосуде, заполненном песком. Скорость нагрева составляла 2° в минуту. Выдерживали систему при указанной выше температуре в течение 72 часов и оставляли до самоостывания. В результате синтеза получили смесь нескольких кристаллических веществ, отличающихся по морфологическим признакам: мелкокристаллический порошок (призматические кристаллы с преимущественным размером 200X150 мкм) (соединение 1), ярко-красные кристаллы размером 2,2X2,4 мм (соединение 2) и очень крупные сростки кристаллов размером 7,5X10,3 мм (соединение 3), не имеющие цвета. После разделения кристаллов была проверена их фазовая чистота с помощью рентгенофазового анализа. В результате установлено, что по характерным пикам розовый порошок – соединение 1 – соответствует терефталату кобальта и имеет высокую фазовую чистоту. Идентифицировать два другие компонента с помощью РФА не удалось, так, как в базе данных отсутствуют соответствующие наборы рефлексов. Оба вещества были исследованы с помощью метода рентгеноструктурного анализа (РСА). Установлено, что красные кристаллы (соединение 2) соответствуют формиату кобальта, имеющему необычную структуру – полимерные стереорегулярные цепочки формиата кобальта содержат молекулу муравьиной кислоты в виде несколько искаженного тетраэдра, в мономерной форме (рис. 1).

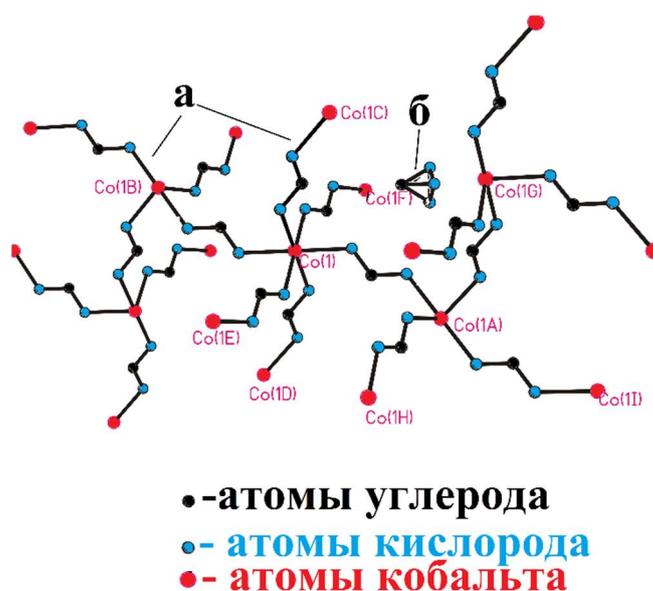


Рис. 1. Структура формиата кобальта по данным РСА. а – фрагмент полимерной цепочки формиата кобальта, б – мономерная молекула муравьиной кислоты, включенная в структуру формиата кобальта

Данные инфракрасной спектроскопии показывают сильное поглощение в области 1545 и 1312 см^{-1} , которое может быть отнесено к симметричным и асимметричным колебаниям карбоксильной группы. Разность между значениями этих колебаний составляет 233 см^{-1} , что характеризует режим координации карбоксильной группы как бидентатный и хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Координационный узел образован атомом кобальта и шестью прилежащими атомами кислорода формиат-иона. Геометрия координационного узла близка к идеальной октаэдрической. Соединение имеет моноклинную кристаллическую структуру с пространственной группой P21/c с одинаковыми расстояниями между центральным атомом и линейными атомами кислорода формиат-иона.

Соединение **3**, так же было исследовано с применением метода PCA и установлено, что оно представляет собой так же, как и соединение **2**, не совсем обычную форму хорошо известного вещества – терефталевой кислоты, выкристаллизовавшееся в виде гидратов (рис. 2). Примечательно, что в пространстве молекулы терефталевой кислоты расположены под углом в 45° относительно своих осей и каждый атом водорода молекулы воды образует водородные связи с разными молекулами терефталевой кислоты.

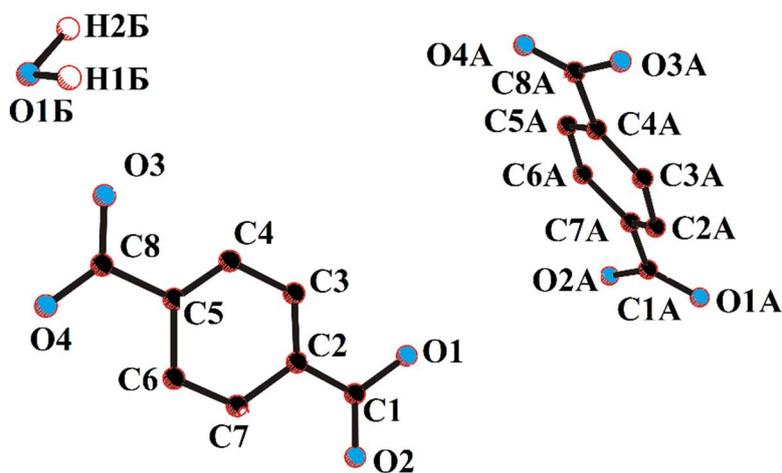


Рис. 2. Структура гидрата терефталевой кислоты по данным рентгеноструктурного анализа

Соотношения продуктов реакции составило (массовых долей): соединение **1** – 63,4%, соединение **2** – 26,2%, соединение **3** – 10,4%. Таким образом, смоделированный ранее процесс на практике имел некоторое отклонение от запланированного продукта реакции. Анализ протекания процесса в данном случае выглядит не просто как протекание реакции не до конца, что достаточно часто наблюдается на практике, а существенным образом изменен механизм процесса. По-видимому, в данной системе протекает параллельно несколько процессов, в одном из которых прекурсор – гидроксид кобальта выступает как катализатор, запуская механизм деградации растворителя – ДМФА, вызывая его разложение первоначально до метиламина и диметиламина. Параллельно происходит другой процесс, который обычно наблюдают при более высоких тем-

пературах и в среде обогащенной воздухом – окисление ДМФА до муравьиной кислоты в соответствии с механизмом Эшвейлера-Кларка. В результате проверки модели на практике, показано, что при моделировании химических процессов, существенное значение должно быть уделено подробному анализу природы прекурсоров, которые в определенных ситуациях могут выступать не только как компоненты соответствующей реакции, но и выполнять функцию катализатора, стимулирующего протекание конкурентных реакций, снижая их термодинамический барьер.

Эта работа была выполнена в соответствии с государственным заданием, государственная регистрация «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской Академии Наук» № АААА-А19-119092390076-7».

Литература

1. Study of the products of the reaction of cobalt(II) acetate with 2-iodoterephthalic acid and 1,10-phenanthroline / I.E. Uflyand, V.V. Tkachev, V.A. Zhinzhilo, G.I. Dzhardimalieva // Journal of Coordination Chemistry. 2021. V. 74(4-6). P. 649-662. DOI: 10.1080/00958972.2021.1881067.

MODELING CHEMICAL PROCESSES UNDER CONDITIONS OF HYDRO- AND SOLVOTHERMAL SYNTHESIS

I.E. Uflyand¹, V.A. Zhinzhilo¹, A.N. Utenyshev²,
K.V. Bozhenko², V.V. Tkachev²

¹South Federal University, Rostov-on-Don

²Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka

Abstract: the work makes an attempt at a systematic analysis aimed at modeling synthetic processes depending on the chemical nature of the precursors. It is shown that the modeling of the process does not always proceed in accordance with a predetermined mechanism. It is important to consider the bifunctional characteristics of precursors.

Keywords: metal-organic framework structures, adsorption, pollutants.

СТРОЕНИЕ И СТАБИЛЬНОСТЬ ГИДРАТИРОВАННЫХ И СУЛЬФАТИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВЯННОЙ КИСЛОТЫ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

А.С. Зюбин, Т.С. Зюбина, Р.В. Писарев,
А.В. Писарева, Ю.А. Добровольский

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, Черноголовка
zyubin@icp.ac.ru

Аннотация: с помощью квантово-химического моделирования в рамках V3LYP/6-31G** и PBE/PAW рассмотрены различные комплексы $O=Sn(OH)_2$ и их гидратированные и сульфатированные производные. Найдено, что среди гидратированных форм наиболее энергетически стабильными являются наноструктуры в виде ультратонких брусков (Sn_2O_2 в сечении) состава $1.5H_2O/SnO_2$. Молекулы серной кислоты, адсорбированные на поверхности таких брусков, могут вытесняться молекулами воды, но при полной сульфатации поверхности брусков SnO_2 и последующей их гидратации формируются гораздо более стабильные структуры с анионами SO_4^{2-} , непосредственно связанные с поверхностью SnO_2 .

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, функционал плотности, оловянная кислота, протон-обменные мембраны.

Введение

Протон-проводящие полимерные или протон-обменные мембраны (ПОМ) находят широкое применение в химических источниках тока, прежде всего в литий-ионных аккумуляторах и низкотемпературных топливных элементах. Одним из вариантов улучшения свойств таких мембран является включение в их состав наноразмерных порошков SnO_2 с поверхностной функционализацией, в первую очередь серной кислотой и водой [1]. В связи с этим существенный интерес представляют работы, относящиеся к получению наноструктур состава $(SnO_2)_n (H_2O)_m (H_2SO_4)_k$ и изучению их характеристик. Для получения гидратированных и сульфатированных наночастиц на основе SnO_2 в основном используют оловянную кислоту H_2SnO_3 . В зависимости от способа получения она представляет собой аморфный порошок или гель, строение которых не выяснено, с примерным составом $SnO_2 \cdot mH_2O$, где $m \sim 1.3$. С помощью спектральных исследований установлено наличие концевых и мостиковых гидроксильных групп $Sn-OH$ и $Sn-(OH)-Sn$ [2]. Внедрение серной кислоты в протон-обменные мембраны привлекает значительный интерес из-за создания дополнительных кислотных центров и, что увеличивает протонную проводимость [3]. В колебательных спектрах проявляются колебания $S-O$, $S=O$ и $O-H$. Введение таких добавок отражается на способности композитных мембран проводить протоны и работать в топливных элементах в более жестких условиях, чем мембраны без таких добавок [4]. В связи с этим существенный интерес представляют работы, относящиеся к получению наноструктур состава $(SnO_2)_n (H_2O)_m (H_2SO_4)_k$ и

определению их характеристик. Данная работа посвящена изучению строения и стабильности наноразмерных частиц состава $(\text{SnO}_2)_n (\text{H}_2\text{O})_m (\text{H}_2\text{SO}_4)_k$ при соотношении $n/m \sim 0.5 - 2$.

Методика расчетов

Для изучаемых систем моделирование было выполнено как в рамках кластерного приближения с использованием гибридного функционала плотности B3LYP с базисами 6-31G** для атомов S, O, H и LanL2DZ для Sn с псевдопотенциалом LanL2, так и с применением периодических граничных условий (ПГУ) для полимерных систем с функционалом PBE и базисом проектированных плоских волн (PAW) с пределом по энергии 400 эВ. Для моделирования использовались программные комплексы GAUSSIAN-09 [5] и VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [6].

Для сравнения относительных энергий систем переменного состава $(\text{SnO}_2)_n (\text{H}_2\text{O})_m (\text{H}_2\text{SO}_4)_k$ в качестве начала отсчета использованы энергии кристаллического диоксида олова и жидких H_2O и H_2SO_4 :

$$E_{\text{r}}[n(\text{SnO}_2)_m(\text{H}_2\text{O})_k(\text{H}_2\text{SO}_4)] = \{E[n(\text{SnO}_2)_m(\text{H}_2\text{O})_k(\text{H}_2\text{SO}_4) - nE(\text{SnO}_2)_{\text{cr}} + mE(\text{H}_2\text{O})_{\text{lq}} - kE(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{lq}}\}/n, \quad (1)$$

где $E[n(\text{SnO}_2)_m(\text{H}_2\text{O})_k(\text{H}_2\text{SO}_4)]$ – полная энергия системы, $E(\text{SnO}_2)_{\text{cr}}$ – рассчитанная в рамках использованного приближения полная энергия кристаллического SnO_2 , приходящаяся на одну формульную единицу [7], $E(\text{H}_2\text{O})_{\text{lq}}$ и $E(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{lq}}$ – энергии молекул воды и серной кислоты с поправкой на переход в жидкое состояние. Величины соответствующих поправок были оценены на основе экспериментальных данных [8] и составили -0.46 эВ для воды и -0.76 эВ для серной кислоты.

Энергии связей между выделенными фрагментами в подобных системах определялись следующим образом:

$$D_{\text{b}}(\text{A}^*\text{kB}) = -\{E[\text{A}^*\text{kB}] - E(\text{A}) - kE(\text{B})\}/k. \quad (2)$$

Положительные значения D_{b} соответствуют притяжению фрагментов.

Обсуждение результатов

Молекула $\text{O}=\text{Sn}(\text{OH})_2$ имеет двойную связь $\text{O}=\text{Sn}$, которая существенно менее выгодна энергетически, чем две одинарные связи $\text{O}-\text{Sn}$. Поэтому при взаимодействии молекул H_2O и $\text{O}=\text{Sn}(\text{OH})_2$ формируется $\text{Sn}(\text{OH})_4$ с понижением энергии более чем на 3 эВ (табл. 1). При объединении $\text{O}=\text{Sn}(\text{OH})_2$ в димер энергия понижается менее существенно (рис. 1, табл. 1, структура C2), но по мере увеличения количества фрагментов в цикле относительные энергии, приходящиеся на один фрагмент, выходят на насыщение и становятся ниже, чем у $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (структуры C6, C8, рис. 1, табл. 1). Помимо циклов возможно также формирование ленточных и коробчатых структур (таких, как $\text{Tr}'_4 - \text{Tr}'_{12}$ и $\text{Box}_4 - \text{Box}_{16}$, рис. 1) путем объединения малых циклов типа C2 и C3. При малом количестве фрагментов $\text{O}=\text{Sn}(\text{OH})_2$ (до $n = 6$) циклы энергетически более выгодны, чем

ленты, при $n = 8$ их энергии выравниваются, далее циклы уступают лентам (табл. 1). Однако циклы могут объединяться, формируя структуры, напоминающие беличье колесо (структуры типа DC8, рис. 1, табл. 1). Во внутренней части этих конфигураций ОН-группы оказываются расположенными достаточно близко друг к другу, чтобы сформировать систему водородных связей. Во внешней области эти расстояния гораздо больше, и водородные связи не формируются. Кроме циклов могут существовать и построенные из аналогичных фрагментов ленты синусоидальной формы, похожие на изогнутые лестницы (структуры типа Tr12, рис. 1). В вогнутой части их изгибов формируются водородные связи, а в выпуклой – нет, поскольку расстояния между ОН-группами слишком велики. По величине удельной энергии ленты уступают двойным циклам (табл. 1), но наиболее вероятной причиной этого является то, что их концы не замкнуты, поскольку характеристики связей и структуры ближнего порядка в двойных циклах и лентах отличаются мало. Кластер Vox4 имеет более высокую энергию, чем C4 и Tr'4, но при увеличении размера такой системы ее относительная энергия существенно понижается (конфигурации Vox8, Vox16, рис. 1, табл. 1). По своему строению эти системы напоминают сильно искаженный короб или брусок со сжатыми концами. Если добавить по молекуле воды (в данной работе обозначаются как w) на каждый торцевой атом Sn, то искажения существенно снижаются, и внутренняя часть кластера становится похожей на фрагмент кристалла SnO₂ (рис. 1, Vox8*w4, Vox16*w4). На энергетической шкале такие структуры лежат существенно ниже, чем ленточные и сдвоенные циклические (табл. 1).

Таблица 1

Относительные энергии систем $n(\text{SnO}_3\text{H}_2) \cdot m(\text{H}_2\text{O})$ (ΔE , эВ),
деленные на n . Начало отсчета – энергии $n \text{O}=\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $m \text{H}_2\text{O}$ (w)

Система	ΔE	Система	ΔE	Система	ΔE	Система	ΔE
Sn(OH) ₄	-3.38	C2	-2.58	C3	-3.19	C4	-3.45
C6	-3.75	C8	-3.76	Tr'4	-3.35	Tr'6	-3.62
Tr'8	-3.75	Tr'12	-3.88	DC8	-4.20	Vox4	-3.15
Vox8	-4.07	Vox16	-4.40	Tr12*w12	-5.01	DC8*w16	-5.25
Vox8*w4	-4.66	Vox8*w8	-5.24	Vox16*w4	-4.77	Vox16*w12	-5.39

$$\Delta E = \{E[n(\text{SnO}_3\text{H}_2) \cdot m(\text{H}_2\text{O})] - n\text{O}=\text{Sn}(\text{OH})_2 - m\text{H}_2\text{O}\}/n$$

При взаимодействии с молекулами воды структура комплексов $n[(\text{O}=\text{Sn}(\text{OH})_2)]$ и их относительные энергии в качественном плане сохраняются. Ниже будут рассмотрены лишь наиболее энергетически выгодные конфигурации таких комплексов. К двойному циклу DC8 может присоединиться до шестнадцати молекул воды с формированием достаточно прочных связей (конфигурация DC8*16w, рис. 1, табл. 1, 2). В этом комплексе восемь молекул воды образуют связи с атомами олова, повышая их координационные числа до шести, а еще восемь встраиваются в систему водородных связей, формируя замкнутые цепочки. При присоединении к ленте Tr'12 двенадцати молекул воды (система

Tr12*12w) ее форма меняется слабо, а присоединяемые молекулы внедряются в участки с большими расстояниями между OH-группами (рис. 1). При этом относительная энергия такой системы оказывается ниже, чем у двойного цикла (табл. 1). Наиболее вероятная причина этих различий - влияние краевых эффектов. При присоединении к кластерам типа Vox8w4 и Vox16w4 молекулы воды встраиваются между OH-группами боковых граней (рис. 1, конфигурации Vox8w4*w4 и Vox16w4*w8). Среди рассмотренных систем относительные энергии этих кластеров оказываются наиболее низкими (табл. 1). Следует отметить, что для структур типа Tr12*w12 и Vox16w4*w8 намечается формирование протон-проводящих цепочек, но они заметно искажены вследствие влияния краевых эффектов.

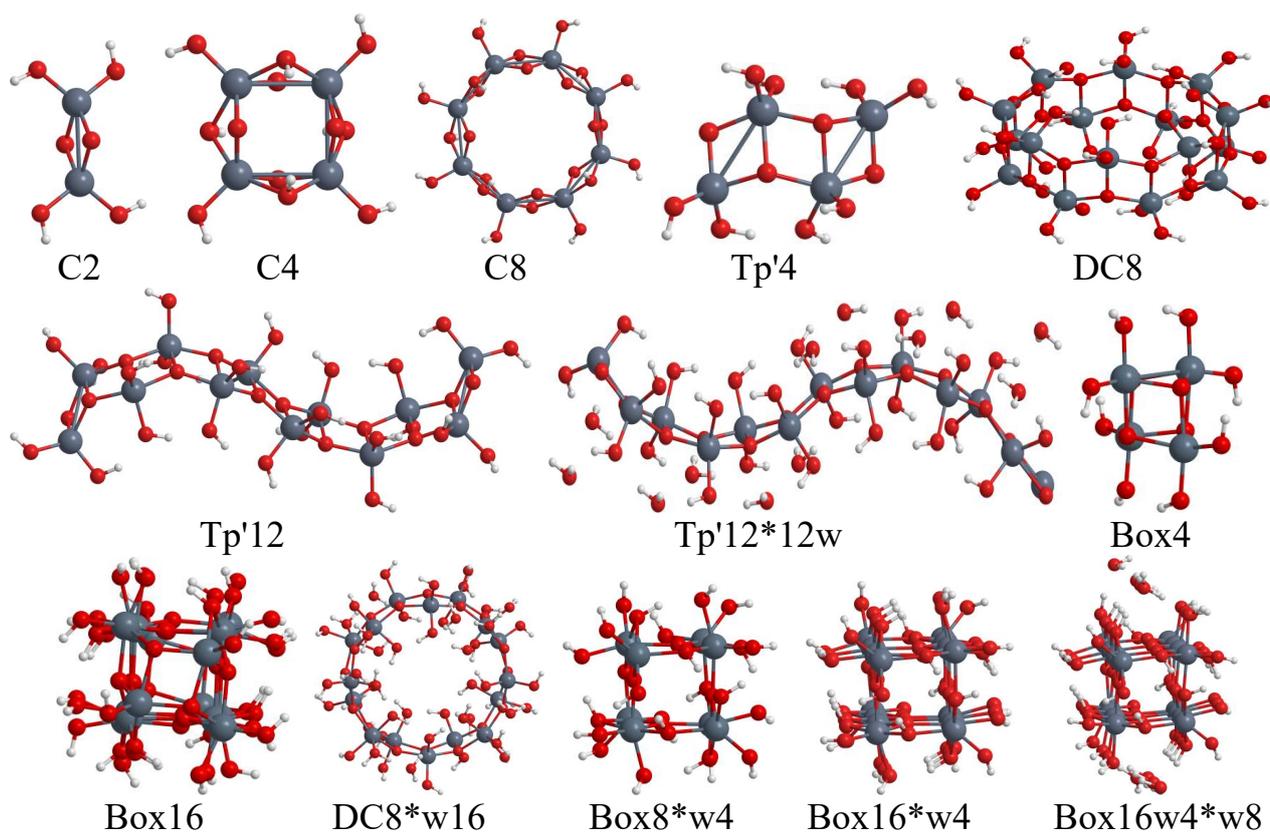


Рис. 1. Различные варианты кластеров $n[\text{SnO}_2] \cdot m\text{w}$ ($w = \text{H}_2\text{O}$). ● Sn ● O ● H

Чтобы их исключить, было выполнено моделирование систем DC8, DC8*w16, Tr12, Tr12*w12, Vox16 и Vox16*w8 в рамках периодических граничных условий. При этом для коробчатых структур были использованы обозначения Var8, Var16 и т.п.

При использовании периодических граничных условий для систем DC8, Tr12, DC8*w16 и Tr12*w12 в качественном плане картина сохранилась, а их энергетические характеристики оказались практически одинаковыми (табл. 2), причем значения D_w для этих систем значительно выше энергии водородной связи между молекулами воды, адсорбция новых молекул идет с существенно более низким выигрышем энергии.

Рассмотрение коробчатых структур начнем с системы Bar16*w16 (рис. 2), основа которой соответствует наиболее тонкому бруску Bar16 (Sn_2O_2 в сечении), вырезанному из кристалла диоксида олова так, чтобы его боковые грани соответствовали наиболее энергетически выгодной поверхности (110) этого кристалла [7]. На гранях Bar16 формируются фрагменты Sn-O-H, а вторые атомы H из H_2O уходят на мостиковые атомы кислорода поверхности с двукратной координацией. Как и лента Tr12, такая структура соответствует стехиометрическому составу оловянной кислоты (SnO_3H_2), но лежит существенно ниже на энергетической шкале (табл. 2). К Bar16*w16 может присоединяться еще восемь молекул воды, встраиваясь между уже имеющимися OH-группами (Bar16w16*w8, рис. 2), образуя достаточно прочные связи (0.9 эВ, табл. 3). В результате энергия такой системы оказывается существенно ниже, чем у ленты Tr12*12w, и лишь на 0.2 эВ на одно звено превышает энергию базовых соединений (табл. 2). Присоединение новых молекул воды (Bar16w24*w8, рис. 2) дает более низкий энергетический эффект, немного выше энергии водородной связи, и относительная энергия такой системы снижается слабо, на 0.05 эВ (табл. 2). Поэтому системы на основе брусков Sn_2O_2 могут прочно удерживать до трех молекул воды на два атома олова и слабо – до четырех, что соответствует составам $\text{SnO}_2*1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnO}_2*2\text{H}_2\text{O}$.

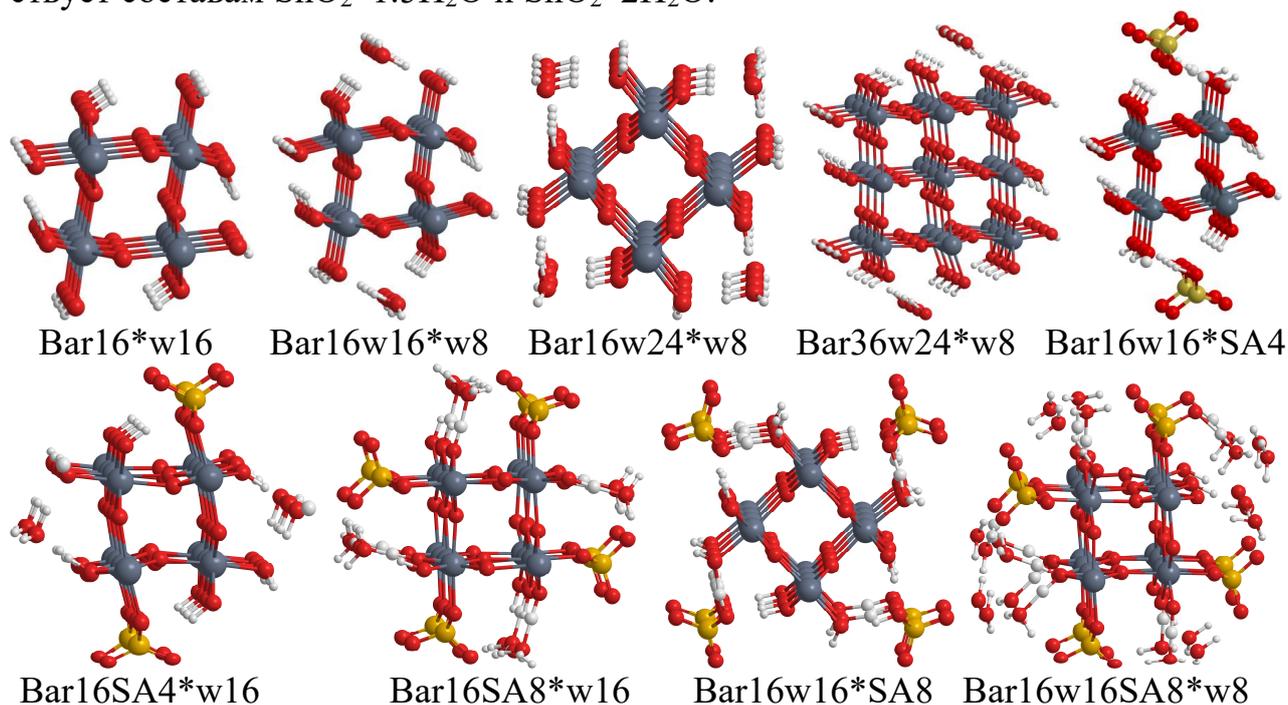


Рис. 2. Размножаемые ячейки структур $n\text{SnO}_2m\text{H}_2\text{OkH}_2\text{SO}_4$ в рамках ПГУ

При увеличении толщины бруска вдвое (Bar36 с сечением Sn_9O_{18}) качественная картина не меняется: молекулы воды присоединяются к пятикратно координированным атомам олова, формируя фрагменты Sn-O-H и отдавая второй протон на ближайший мостиковый атом O. В результате образуется структура Bar36*24w с наиболее высокими значениями энергий связей с водой (табл. 2). Следующие молекулы воды при взаимодействии с этой системой об-

разуют гораздо менее прочные связи, составляющие 0.34 эВ для Bar36w24*w8 (рис. 2, табл. 2). В результате брусок с сечением Sn₉O₁₈ может прочно удерживать только две молекулы воды на три атома олова (состав SnO₂*0.67H₂O).

К бруску Bar16w16 молекулы серной кислоты (SA) могут присоединяться двумя способами: сохраняя свою структуру и встраиваясь в систему водородных связей, или вытесняя часть воды с поверхности SnO₂ и формируя анионы SO₄²⁻, связанные со SnO₂ (рис. 2, Bar16w16*SA4 и Bar16SA4*w16). Относительные энергии этих структур почти одинаковы (табл. 2). Если учесть, что каждая молекула серной кислоты занимает в этих структурах столько же места, как две молекулы воды, а величины E_r для них выше, чем для Bar16w16*w8 (0.22 и 0.16 эВ, табл. 2), то следует ожидать, что молекулы H₂SO₄ будут вымываться из таких структур. Присоединение еще двух молекул серной кислоты к Bar16w16*SA4 энергетически невыгодно, а вот формирование Bar16SA8*w16 существенно снижает величину E_r (рис. 2, табл. 2). Вокруг этой системы может образовываться гидратный слой с дальнейшим снижением относительной энергии до значений, близких к нулю (Bar16SA8w16*w4, Bar16SA8w16*w8, рис. 2, табл. 2).

Таблица 2

Энергии систем n(SnO₂)*m(H₂O)*kH₂SO₄ относительно кристаллического SnO₂, жидких воды и серной кислоты (E_r, эВ) и энергии связей молекул воды и серной кислоты с моделируемой структурой (D_w и D_{SA}, эВ). Звездочкой разделены обозначения систем, к которым присоединяются молекулы воды, и количество таких молекул

Система	E _r	D _w	D _{SA}	Система	E _r	D _w	D _{SA}
Tr12	0.90	-	-	DC8	0.85	-	-
Tr12*w12	0.77	0.54	-	DC8*w16	0.75	0.55	-
Bar16*w16	0.38	1.00	-	Bar16w16*w8	0.16	0.90	-
Bar16w24*8w	0.11	0.54	-	Bar36*16w	0.45	1.17	-
Bar36*w24	0.26	1.22	-	Bar36w24*w8	0.28	0.34	-
Bar16w16*SA4	0.22	-	1.36	Bar16SA4*w16	0.21	0.59	-
Bar16w16*SA8	0.25	-	0.63	Bar16SA8*w16	0.03	0.71	-
Bar16SA8w16*w4	0.02	0.49	-	Bar16SA8w16*w8	-0.03	0.57	-

Данная работа выполнена на ВЦ ФГБУН ФИЦ ПХМ и МХ РАН по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

Литература

1. Munusamy Kesava, Kannaiyan Dinakaran // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. P.130.
2. Karelin A.I., Leonova L.S., Tkacheva N.S., Nadkhina S.E., Dobrovolsky Y.A. // Heliyon. 2022. V.8. e11450.
3. Scipioni, R., Gazzoli, D., Teocoli, F., Palumbo, O., Paolone, A., Ibris, N., Navarra, M. // Membranes, 2014. V.4. P. 123.
4. Brutti S., Scipioni R., Navarra M.A., Panero S., Allodi V., Giarola M., Mariotto G. // International Journal of Nanotechnology. 2014. V.11. P. 882.

5. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al., Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
6. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.
7. Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Добровольский Ю.А., Фролова Л.А., Волохов В.М.. // Ж. Неорг. Химии. 2013. Т. 58. С. 59–64.
8. <https://xumuk.ru/spravochnik/1.html>

STRUCTURE AND STABILITY OF HYDRATED AND SULPHATED STANNIC ACID COMPLEXES: QUANTUM CHEMICAL MODELING

A.S. Zyubin, T.S. Zyubina, R.V. Pisarev, A.V. Pisareva, Yu.A. Dobrovolsky

Federal Research Center for Problems of Chemical Physics
and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka

Abstract: various $O=Sn(OH)_2$ complexes and their hydrated and sulfated derivatives are considered using quantum chemical modeling in the framework of B3LYP/6-31G** and PBE/PAW. It was found that among the hydrated forms, the most energetically stable are nanostructures in the form of ultrathin bars (Sn_2O_2 in cross section) with the composition $1.5H_2O/SnO_2$. Sulfuric acid molecules adsorbed on the surface of such bars can be displaced by water molecules, but with complete sulfation of the surface of the SnO_2 bars and their subsequent hydration, much more stable structures with SO_4^{2-} anions are formed, directly associated with the SnO_2 surface.

Keywords: quantum chemical modeling, density functional, stannic acid, proton exchange membranes.

С-С-СОПРЯЖЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ОКИСЛЕННОГО ПОЛИПИРРОЛА, ДОПИРОВАННОГО АНИОНАМИ BF₄⁻ И PF₆⁻. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Т.С. Зюбина¹, А.С. Зюбин¹, О.И. Истакова¹, Н.В. Талагаева¹,
М.А. Воротынцев^{1,2}, Д.В. Конев¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка
zyubin@icp.ac.ru

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Аннотация: на уровне ω B97XD/6-31G(d,p) рассчитано взаимодействие между цепочками олигопиррольных комплексов с сильными акцепторами (BF₄⁻ и PF₆⁻), возникающими в тонких пленках вблизи электрода. В присутствии воды и аниона энергетически выгодна потеря протонов изомером, образованным в результате слипания концами полипиррольных фрагментов, что приводит к удлинению цепочки. ИК-маркерами слипания могут служить С-С колебания в области 1700-1740 см⁻¹, которые в удлиненной цепочке близки к области колебаний Н₃О-фрагмента.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, электроактивные материалы, сопряженный полимер, электрополимеризация, полипиррол, структура олигопиррольных комплексов.

Рассматриваемые нами соединения относятся к классу проводящих полимеров и являются квазиодномерными проводниками. Благодаря этим свойствам они актуальны в качестве основного компонента электрохимических сенсоров, химических источников энергии, электрохромных устройств, светодиодных дисплеев LED, актуаторов, протекторов коррозии, адсорбентов и биомедицинских устройств, осуществляющих доставку лекарственных веществ в организм. Для пленок толщиной в пределах субмикронного диапазона (10-30 нм), полученных при низкой температуре в условиях, способствующих медленному осаждению, наблюдаются квазипараллельные электроду слои с очень плоской поверхностью. В этом случае обеспечивается более регулярная ориентация полимерных цепей, а, следовательно, и большая проводимость пленок. Важной особенностью внутренней структуры этой пленки является наличие вблизи поверхности электрода «компактного слоя», в пределах которого возникает вероятность появления специфически ориентированных фрагментов цепей, которые приводят к почти безбарьерным межцепным взаимодействиям, изучению и моделированию которых посвящена эта работа.

Расчеты были выполнены в рамках кластерного приближения с использованием гибридного функционала плотности с учетом дисперсионного взаимодействия на уровне ω B97XD, с валентно-двухэкспонентным базисом 6-31G(d,p), включающим поляризационные функции в рамках программного комплекса GAUSSIAN-9. В этом подходе полипиррол моделировался цепочками (NC₄H₃)_m (далее для сокращения называемыми PРum), включающими от m=4 до m=16 пятичленных циклических фрагментов PРu. Концы цепочек закрыты водородами

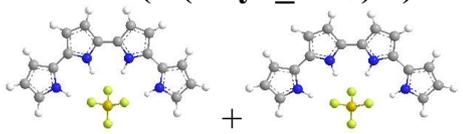
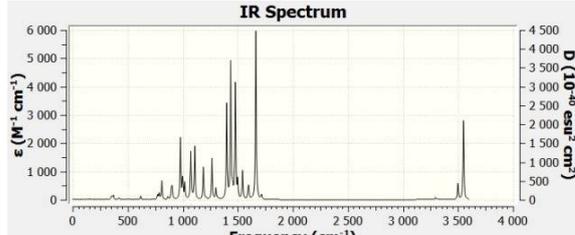
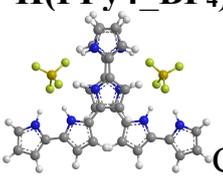
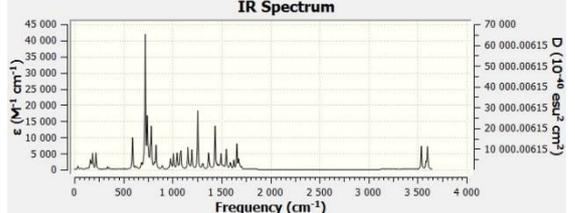
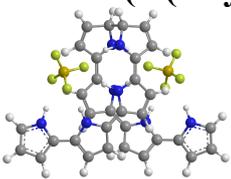
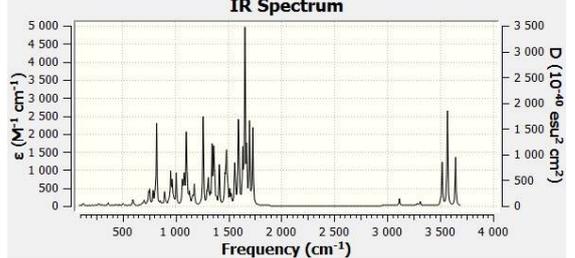
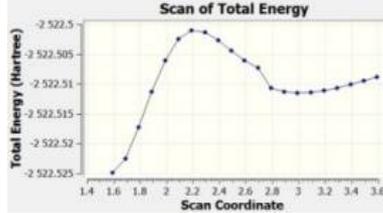
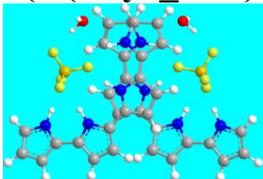
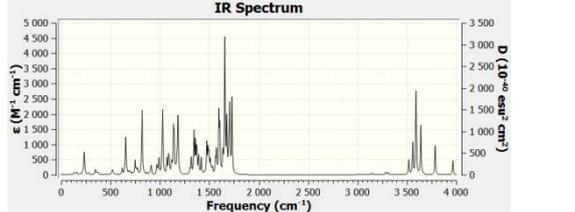
[H(PPy_m)N]. Сравнительные расчеты в присутствии растворителя (ацетонитрила, CH₃CN.) проведены методом SCRF используя модель поляризуемой сплошной среды PCM в рамках формализма интегрального уравнения IEFPCM. Однако, качественных изменений структуры, спектров и относительной энергии изомеров учет растворителя не дал (данные с учетом растворителя ниже отмечены индексом "s"). Расчеты проводили с полной оптимизацией геометрии без ограничений по симметрии. При анализе относительных энергий отрицательные значения ΔSCF , ΔZPE , ΔH_{298} свидетельствуют о том, что образование комплекса является экзотермическим. Отрицательное значение ΔG_{298} подтверждает, что реакция объединения термодинамически выгодна при нормальных условиях.

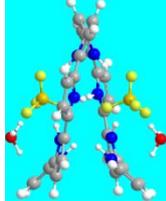
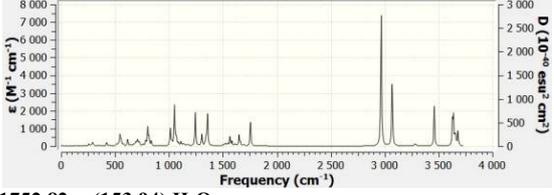
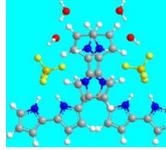
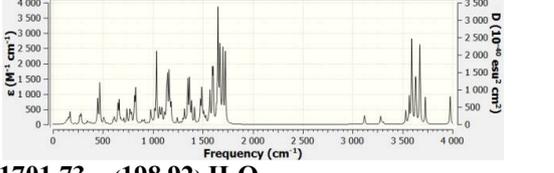
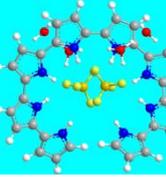
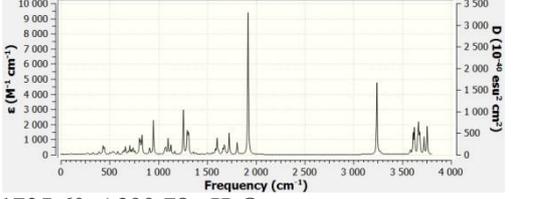
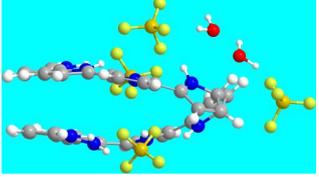
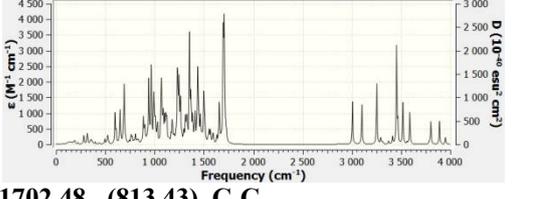
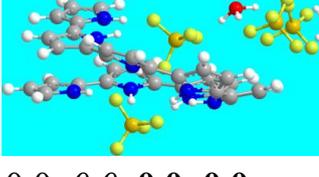
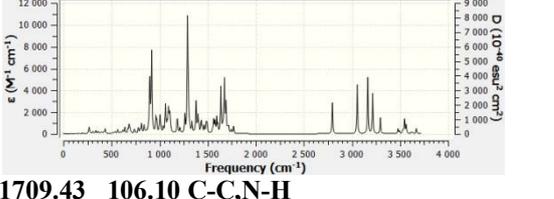
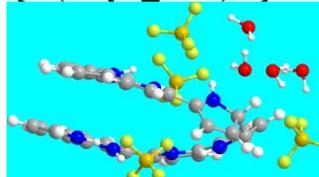
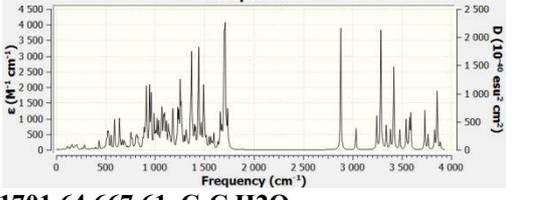
Расчеты показывают, что анионы (A=BF₄ и PF₆) сохраняют свою структуру в полимерной матрице и находятся в плоскости слоев между цепями PPy, что соответствует экспериментальным результатам. Расстояния между плоскостями зависят от взаимной ориентации цепей и равны 3.0-3.5 Å. Эти значения коррелируют со средними значениями 0.341 нм, найденными экспериментально для расстояний между слоями планарных цепей PPy. Наличие слоистой структуры может служить предпосылкой к слипанию соседних плоских цепей.

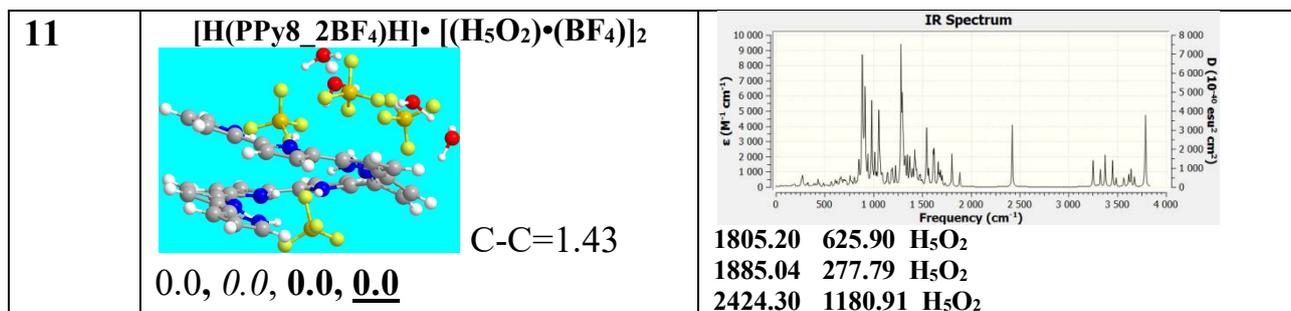
Рассмотрим комплексы, полученные из цепочек, которые лежат в соседних параллельных плоскостях, но повернуты на 180° относительно друг друга (такое положение электростатически наиболее выгодно для объединения). В таблице приведены колебательные спектры поглощения, относительные энергии различных структур в реакции объединения H(PPy₄_A)N+H(PPy₄_A)N → H(PPy₄_A)N•H(PPy₄_A)N → [H(PPy₄_A)N]₂, где A=BF₄ и расстояния (C-C) между связывающимися (соседними с азотом) атомами углерода концевых фрагментов цепочки PPy₄. Согласно расчетам, две цепочки-мономера H(PPy₄_BF₄)N (структура **1**) могут практически безбарьерно образовать комплекс H(PPy₄_BF₄)N•H(PPy₄_BF₄)N определенного вида (структура **2**). Преодолевая барьер 0.3(ΔSCF) эВ для A=BF₄ (и 0.2 эВ для A=PF₆), комплекс со структурой **2** переходит в структуру **3** димера [H(PPy₄_BF₄)N]₂, лежащую на энергетической шкале на 0.2(ΔG) эВ (0.4 эВ для A=PF₆) ниже.

В комплексах H(PPy₄_A)N•H(PPy₄_A)N со структурой **2** рассчитанное наименьшее расстояние между атомами углерода C-C равно 3.0 Å (2.9 Å для A=PF₆). При замыкании двух цепей с образованием димера [H(PPy₄_A)N]₂ (структура **3**) расстояние между ближайшими к азоту атомами углерода краевых фрагментов PPy-цепочки уменьшается до 1.59-1.62 Å. При этом из трехкоординированных (sp²) образуются четырехкоординированные (sp³) атомы углерода, что отражается в спектре появлением заметных полос в области 1700-1740 см⁻¹, отвечающих C-C и N-H колебаниям соседних с образовавшейся связью фрагментов NC₄H₃. Интенсивность этих полос составляет 40-45% от максимального значения интенсивности спектра. C-C сопряжение для A=PF₆ энергетически немного более выгодно, чем для A=BF₄. Учет влияния ацетонитрила в качестве растворителя на энергетической шкале меняет относительное положение комплекса по сравнению с димером лишь на 0.1 и 0.2 эВ для A=BF₄ и PF₆, соответственно. Заметного смещения характерных полос в области 1700-1740 см⁻¹

Структуры, относительные энергии (в эВ), расстояния (в Å) между контактирующими атомами углеродов, ИК спектры поглощения для двух фрагментов H(PPy4_BF4)H. Минимальный энергетический путь дан в зависимости от расстояния C-C между контактирующими ближайшими к азоту атомами углерода концевых фрагментов цепи. В скобках приведены интенсивности колебаний обсуждаемых в тексте колебаний*)

N		
1	<p>2(H(PPy4_BF4)H)</p>  <p>0, 0, 0, 0 0_s, 0_s, 0_s, 0_s</p>	
2	<p>H(PPy4_BF4)H•H(PPy4_BF4)H</p>  <p>C-C=3.01, 2.93_s -0.63, -0.62, -0.61, <u>0.11</u> -0.50_s, -0.42_s, -0.43_s, <u>0.37_s</u></p>	
3	<p>(H(PPy4_BF4)H)₂</p>  <p>C-C=1.59, 1.59_s -1.06, -0.96, -0.98, -0.22 -1.05_s, -0.85_s, -0.89_s, <u>-0.02_s</u></p>	 <p>1704.05 (644.91) C-C 1736.06 (607.90) C-C</p>
2→3	<p>H(PPy4_BF4)H•H(PPy4_BF4)H → (H(PPy4_BF4)H)₂ TS= -0.35, C-C=2.19</p>	
4	<p>(H(PPy4_BF4)H)₂2H₂O</p>  <p>C-C=1.59, 0.0, 0.0, 0.0, <u>0.0</u></p>	 <p>1703.47 (614.43) C-C, H-N 1728.47 (712.55) C-C</p>

<p>5</p>	<p>(H(PPy8_2BF₄)H) 2H₃O</p>  <p>C-C=1.42, 1.63, 1.58, 1.55, <u>1.59</u></p>	<p>IR Spectrum</p>  <p>1752.82 (153.94) H₃O 1755.86 (294.78) H₃O 2963.88 (593.69) H₃O 2969.30 (1923.93) H₃O</p>
<p>6</p>	<p>(H(PPy4_BF₄)H)₂4H₂O</p>  <p>C-C=1.59 0.0, 0.0, 0.0, <u>0.0</u></p>	<p>IR Spectrum</p>  <p>1701.73 (198.92) H₂O 1725.66 (661.03) C-C</p>
<p>7</p>	<p>(H(PPy8_2BF₄)H)₂(H₅O₂)</p>  <p>C-C=1.45 1.31, 1.27, 1.22, <u>1.27</u></p>	<p>IR Spectrum</p>  <p>1725.60 (399.78) H₅O₂ 1806.49 (149.36) H₅O₂ 1918.99 (1325.65) H₅O₂ 1920.64 (1584.09) H₅O₂</p>
<p>8</p>	<p>[H(PPy4_BF₄)H]₂•2(H₂O)•2(BF₄)</p>  <p>C-C=1.55 1.70 1.72, 1.72, <u>1.86</u></p>	<p>IR Spectrum</p>  <p>1702.48 (813.43) C-C 1708.15 (584.58) C-C</p>
<p>9</p>	<p>(H(PPy8_2BF₄)H)•[(H₃O)•(BF₄)]₂</p>  <p>C-C=1.38 0.0, 0.0, 0.0, <u>0.0</u></p>	<p>IR Spectrum</p>  <p>1709.43 106.10 C-C,N-H 1718.33 175.15 C-C,N-H 1768.77 201.97 H₃O 2796.81 828.09 H₃O</p>
<p>10</p>	<p>[H(PPy4_BF₄)H]₂•4(H₂O)•2(BF₄)</p>  <p>C-C=1.54 1.61, 1.78, 1.80, <u>1.82</u></p>	<p>IR Spectrum</p>  <p>1701.64 667.61 C-C,H₂O 1705.80 407.68 C-C, N-H 1710.99 869.38 C-C,H₂O 1723.81 104.21 H₂O 1734.78 325.80 C-C, N-H 2881.56 1128.37 C-H-O</p>



^{*)} SCF – энергия самосогласования (простой шрифт), ZPE – энергия нулевых колебаний (курсив), H – тепловая энтальпия (полужирный шрифт), G – тепловая свободная энергия при нормальных условиях (1 атм., 20°C, полужирный подчеркнутый). Индексом "s" отмечены расчеты с учетом влияния растворителя.

не происходит, однако, интенсивность этих полос уменьшается в присутствии растворителя на 20% и составляет 20-25% от максимального значения интенсивности спектра.

После сцепления катион-радикалы теряют два протона, при этом расстояния между сцепленными атомами углерода уменьшаются с 1.6 Å до 1.4 Å. Полимеры H(PPy8_2A)H, H(PPy12_3A)H, H(PPy16_4A)H, которые образованы сцеплением фрагментов H(PPy4_A)H и H(PPy4_A)H, H(PPy4_A)H и H(PPy8_2A)H, H(PPy8_2A)H и H(PPy8_2A)H с последующей потерей двух протонов, образуют изогнутые квазиплоские структуры (фрагменты спиралей), лежащие на энергетической шкале близко (в пределах 0.5 эВ) или даже ниже (на 0.6-1.0 эВ) структур в форме меандра. Чем длиннее цепь, тем энергетически выгоднее ее изогнутый вариант по сравнению с меандром.

Однако для роста цепей существенным является момент потери протона. Его мы и рассмотрим подробно на примере димера [H(PPy4_BF₄)H]₂ (см таблицу). При взаимодействии двух фрагментов H(PPy4_A)H (структуры **1** и **2**) с образованием структуры **3** в области 1700-1740 см⁻¹ возникает пик с заметной интенсивностью (см. таблицу). Эти колебания в основном связаны с колебаниями атомов водорода и углерода во фрагментах цепи, прилегающих к фрагментам, содержащим четырехкоординированный атом углерода. Присутствие воды (средняя энергия присоединения которой равна 0.15(ΔG) эВ в (H(PPy4_BF₄)H)₂2H₂O (структура **4**) и (H(PPy4_BF₄)H)₂4H₂O (структура **6**)) не приводит к переходу протона от цепи к воде. Изомер с протонами на углеродах (структура **4**, C-C=1.59 Å) на энергетической шкале расположен на 1.6 эВ ниже, чем изомер с фрагментами H₃O ([H(PPy8_2BF₄)H]2H₃O, структура **5**, C-C=1.42 Å). Для изомера **4** характерны колебания C-C в области 1728 см⁻¹, а для изомера **5** – колебания H₃O в областях 1755 и 2969 см⁻¹ (аналогично для структур **6** и **7**).

В отличие от воды, появление вблизи цепи двух дополнительных фрагментов BF₄ приводит к диаметрально противоположной картине. Каждый из фрагментов BF₄ в структуре [H(PPy4_BF₄)H]₂•2(H₂O)•2(BF₄) (структура **8**, C-C=1.55) несет на себе заряд Q(BF₄)=-0.7e. В этом случае изомер (H(PPy8_2BF₄)H)•[(H₃O)•(BF₄)₂] (структура **9**, C-C=1.38), в котором протоны переходят к воде, образуя фрагмент (H₃O BF₄)₂ (Q(H₃O)=+0.7e, Q(BF₄)=-0.7e),

расположен на энергетической шкале на 1.9 (ΔG) эВ ниже изомера $[\text{H}(\text{PPy}_4\text{-BF}_4)\text{H}]_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{BF}_4)$ (структура **8**, C-C=1.55). Для структуры **8** характерны интенсивные C-C колебания в области 1702 и 1708 cm^{-1} , а для структуры **9** – интенсивные колебания фрагмента H_3O в области 1769 и 2797 cm^{-1} и малоинтенсивные колебания C-C в области 1709, 1718 cm^{-1} .

Аналогично, структура **10** ($[\text{H}(\text{PPy}_4\text{-BF}_4)\text{H}]_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{BF}_4)$, C-C=1.55 Å), лежит на энергетической шкале на 1,8 эВ выше структуры **11** ($[\text{H}(\text{PPy}_8\text{-}2\text{BF}_4)\text{H}] \cdot [(\text{H}_5\text{O}_2) \cdot (\text{BF}_4)]_2$, C-C=1.43 Å). Для структуры **10** характерны интенсивные C-C колебания в области 1701-1734 cm^{-1} , в которые встраиваются колебания воды в области - 1724 cm^{-1} . Для структуры **11** характерны интенсивные колебания фрагмента H_5O_2 в области 1805, 1885 и 2424 cm^{-1} .

На основании расчетов структуры и ИК-спектров комплексов полипиррольной цепочки с анионами BF_4^- и PF_6^- можно заключить, что ИК-маркером сцепления полипиррольных цепей в «компактном слое», является интенсивный пик C-C колебаний в области 1700-1740 cm^{-1} , обусловленный образованием четырехкоординированного атома углерода (sp^3) и исчезающий при потере цепью двух протонов. При этом цепи структурно переходят из одного слоя в другой, что может обеспечить увеличение проводимости не только вдоль, но и поперек слоя. Энергетически наиболее выгодны сцепления между концами коротких цепей, наименее выгодны объединения длинных цепей.

Работа выполнена в ВЦ ФИЦ ПХФ и МХ РАН по теме государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

C-C COUPLING OF POLYMER CHAINS IN THIN FILMS OF OXIDIZED POLYPYRROLE DOPED BY BF4- AND PF6- ANIONS. QUANTUM CHEMICAL MODELING

T.S. Zyubina¹, A.S. Zyubin¹, O.I. Istakova¹, N.V. Talagaeva¹,
M.A. Vorotyntev^{1,2}, D.V. Konev¹

¹Federal Research Center of Problems of Chemical Physics & Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka

²Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow

Abstract: at the $\omega\text{B97XD/6-31G(d,p)}$ level, the interaction between chains of oligopyrrole complexes with strong acceptors (BF_4^- and PF_6^-) in thin films near the electrode was calculated. The loss of protons by the isomer formed as a result of the adhesion of the ends of polypyrrole fragments is energetically favorable and leads to chain elongation in the presence of water and anion. IR markers of adhesion can be C-C vibrations in the region of 1700-1740 cm^{-1} , which turn into vibrations of the H_3O fragment in an extended chain.

Keywords: quantum chemical modeling, density functional, electroactive materials, conjugated polymer, electropolymerization, polypyrrole, oligopyrrole complexes.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАЗМОЙ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА В СРЕДЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТА

В.Р. Иванов, Р.Б. Бакирова, Е.Д. Рябков

МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова, Москва
ivarointime@yandex.ru

Аннотация: отсутствие универсального метода очистки водных ресурсов остро ставит проблему невозможности удаления загрязнителей из окружающей среды. В настоящей работе представлена часть параметрической модели, позволяющей регулировать процесс горения микроплазменных разрядов в среде электролита в рамках технологии электролитно-плазменной очистки сточных вод.

Ключевые слова: микроплазменные разряды, сточные воды, органические поллютанты, водоподготовка.

Мир сталкивается с растущей нехваткой водных ресурсов и серьезным загрязнением водной среды. В настоящий момент существует огромный спектр исследований и технологий в области очистки водной среды. Среди них технологии биологической очистки, которые широко используются за счет их преимуществ, заключающихся в низкой стоимости, простоте эксплуатации и меньшем вторичном загрязнении по сравнению с технологией физической и химической очистки воды [1]. Однако большинство бытовых и промышленных предприятий производят сточные воды, содержащие нежелательные токсичные примеси, и биологические методы, несмотря на их явные преимущества, неспособны без усложнения системы очистки справляться с ядовитыми загрязнителями [2].

Технологии плазменной очистки воды на данный момент не являются распространёнными и находятся на стадии патентов и научных публикаций, при этом показывая результаты сопоставимые с альтернативными методами очистки. В нашей работе мы обратились к относительно новому электрохимическому процессу – «плазменному электролизу» или контактный электролиз тлеющего разряда (КГДЭ). При рассмотрении классического электролиза граница раздела электрод-электролит является двухфазной системой, при рассматриваемом процессе невозможно пренебречь влиянием, которое оказывают процессы, протекающие в приэлектродной парогазовой среде и в поверхностных слоях [3].

При плазменном электролизе протекают все процессы, присущие классическому электролизу, который так же можно рассматривать в качестве метода очистки воды. Например, таким способом от тяжелых металлов очищаются стоки гальванических производств, при этом данный метод является экологически чистым, а также экономически выгодным и эффективным [4].

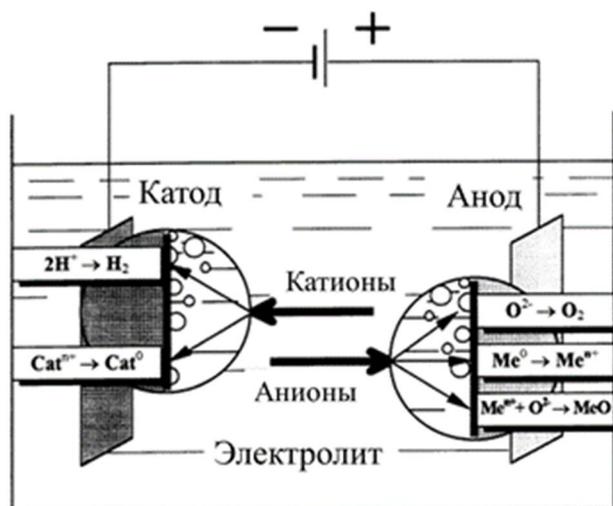


Рис. 1. Схема электродных процессов классического электролиза в водных растворах

В данном исследовании КГДЭ проводился в катодном режиме, поскольку по сравнению с анодным потребовалось бы учитывать большее количество параллельно протекающих взаимодействий. Ещё одной причиной выбора катодного режима является сохранение целостности электродного материала и повышение его срока эксплуатации, что положительно сказывается на экономичности технологии.

В начале экспериментальной работы была подтверждена гипотеза разрушения модельных органических загрязнителей в поле высокотемпературных плазменных тлеющих разрядов. В качестве модельных поллютантов были выбраны красители Родамин Ж и Конго Красный, поскольку при их разложении наблюдается обесцвечивание растворов (рис. 2).



0 минут

1 минута

3 минуты

5 минут

Рис. 2. Подтверждение гипотезы разложения микроплазменными разрядами на примере Родамина Ж

Для описания стабильного процесса горения было проведено экспериментальное моделирование влияния некоторых технологических параметров. Далее представлены параметрические зависимости удельной электропроводности

сти среды от концентрации электролита и зависимость напряжения зажигания от температуры среды. При этом в ходе работы удалось снизить необходимое напряжение зажигания относительно литературных данных [3], что делает исследуемый процесс ещё более энергоэффективным.

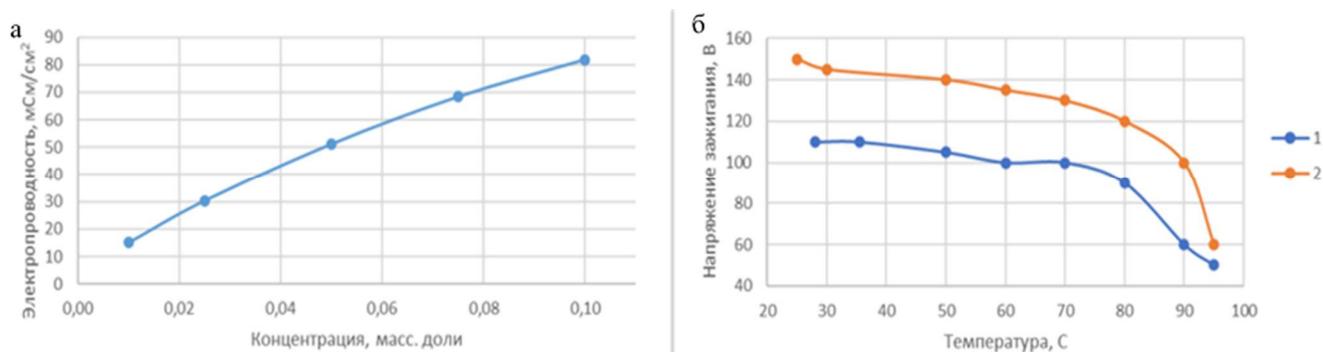


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности среды от концентрации электролита (а); зависимость напряжения зажигания от температуры среды (б): 1 – полученные экспериментальные данные; 2 – литературные данные

В ходе дальнейших исследований планируется изучение параметрических зависимостей для стационарного и динамического режимов разложения от площади, геометрии и материала электродов, взаимного расположения электродов, а также влияние параметров на скорость разложения загрязнителей.

Литература

1. Jin L. et al. Hotspots and trends of biological water treatment based on bibliometric review and patents analysis //Journal of Environmental Sciences. – 2023. – Т. 125. – С. 774-785.
2. Crini G., Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment //Environmental Chemistry Letters. – 2019. – Т. 17. – С. 145-155.
3. Yerokhin A. L. и др. Plasma electrolysis for surface engineering. , 1999. 73–93 с.
4. Liu S. et al. Efficient recovery and treatment of actual electroplating wastewater using stable electrocatalyst-coupled super-stable mineralizer //Chemical Engineering Science. – 2024. – Т. 283. – С. 119363.

MODELING OF THE DECOMPOSITION OF ORGANIC COMPOUNDS BY GLOW DISCHARGE PLASMA IN THE MEDIUM OF AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS

V.R. Ivanov, R.B. Bakirova, E.D. Ryabkov

MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow

Abstract: the lack of a universal method of water resources purification acutely raises the problem of the impossibility of removing pollutants from the environment. This paper presents a part of a parametric model that allows to regulate the combustion process of microplasma discharges in an electrolyte medium within the framework of the technology of electrolyte-plasma wastewater treatment.

Keywords: microplasma discharges, wastewater, organic pollutants, water treatment.

ФЛОКЕ-СПЕКТР ДИРАКОВСКОГО КРИСТАЛЛА В ПОЛЕ ЛИНЕЙНО ПОЛЯРИЗОВАННОЙ КНОИДАЛЬНОЙ ВОЛНЫ

Н.А. Иванов¹, С.В. Крючков^{1,2}, Е.И. Кухарь¹

¹Волгоградский государственный технический университет

²Волгоградский государственный социально-педагогический университет

nikita01ivanov@yandex.ru, eikuhar@yandex.ru

Аннотация: в работе вычислена ширина запрещенной зоны, наводимой линейно поляризованной кноидальной электромагнитной волной. Показана возможность существования серии равноотстоящих друг от друга резонансных значений импульса электрона, в окрестности которых открывается квазиэнергетическая щель. Изучена зависимость ее величины от эллиптического модуля. Показана возможность управления положением резонансных импульсов за счет изменения амплитуды коноидальной волны.

Ключевые слова: Флоке-спектр, дираковский кристалл, кноидальная волна, приближение вращающейся волны, свэрхрешетка.

Введение

С развитием новых методов получения свэрхрешеток (СР) на основе дираковских кристаллов [1-4] и перспектива использования подобных структур для генерации высокочастотных (ВЧ) нелинейных электромагнитных (ЭМ) волн [5-7], в физики твердого тела сегодня актуален вопрос о влиянии ЭМ поля на электронные состояния в дираковских кристаллах. Флоке-спектр дираковского электрона в графене, находящегося под действием ВЧ синусоидального ЭМ поля теоретически исследован в работах [8-10]. Однако влияние ВЧ волн нелинейной формы на дираковский кристалл остается мало изученным. Ниже изучена модификация электронного спектра дираковского кристалла, взаимодействующего с ЭМ волной кноидальной формы. Последние в настоящее время активно изучаются в области физики нелинейных систем как теоретически, так и экспериментально [11-13].

Динамическое наведение щели линейно поляризованной волной

Будем считать, что вектор напряжённости электрического поля коноидальной волны, распространяющейся в плоскости кристалла $xу$, направлен вдоль оси Ox (рис. 1) и меняется по закону $\vec{E} = -\vec{i} E_0 \operatorname{cn}(\omega t, \kappa)$, где $\operatorname{cn}(\theta, \kappa)$ – эллиптическая функция Якоби, κ – эллиптический модуль ($\kappa < 1$). Параметры κ (безразмерная амплитуда волны) и ω (ω имеет размерность частоты) определяются структурой активной среды, $\kappa = eE_0 d / 2\hbar\omega$, где ω – плазменная частота, d – период СР. Для эллиптической функции Якоби используем известный ряд:

$$\operatorname{cn}(\omega t, \kappa) = \frac{2\pi}{\kappa K(\kappa)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{q^{n+1/2}}{1+q^{2n+1}} \cos(2n+1)\Omega t, \quad (1)$$

Здесь $K(\kappa)$ – полный эллиптический интеграл первого рода,

$$\Omega = \frac{\pi\omega}{2K(\kappa)} \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad q = \exp\left(-\frac{\pi K(\sqrt{1-\kappa^2})}{K(\kappa)}\right), \quad (2)$$

β – скорость волны в единицах скорости c .

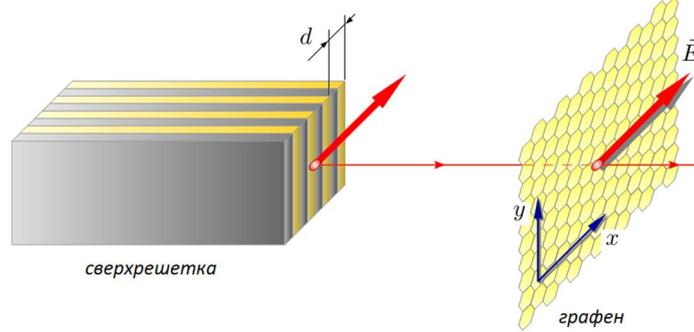


Рис. 1. Схема процесса: полупроводник со СР играет роль рабочей среды для излучателя кноидальных волн. \vec{E} – вектор напряженности электрического поля кноидальной волны

Воспользуемся низкоэнергетическим приближением и запишем гамильтониан для дираковского электрона в окрестности одной дираковской точки. Для получения аналитического решения положим $p_x = 0$, тогда получим

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = v_F p_y \hat{\sigma}_y \psi + \frac{e v_F}{c} A_x \hat{\sigma}_x \psi. \quad (3)$$

\vec{A} – векторный потенциал, равный:

$$\vec{A} = \vec{i} \frac{c E_0}{2\kappa\omega} \sum_{n=0}^{\infty} b_n \sin(2n+1)\Omega t, \quad (4)$$

где обозначено:

$$b_n = \frac{8q^{n+1/2}}{(2n+1)(1+q^{2n+1})}. \quad (5)$$

Запишем уравнение (1) с учетом (2) и (4):

$$i \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\Omega_{ZB}}{2} \hat{\sigma}_z \phi + \gamma \omega \hat{\sigma}_x \phi \sum_{n=0}^{\infty} b_n \sin(2n+1)\Omega t. \quad (6)$$

Здесь $\gamma = v_F/\omega d$, $\hbar\Omega_{ZB} = 2v_F p_y$, Ω_{ZB} – частота Zitterbewegung (ZB).

Решим уравнение (6) в приближении вращающейся волны [10]. Для этого будем считать, что частота излучения сравнима с частотой ZB:

$$|(2s+1)\Omega - \Omega_{ZB}| \ll \omega, \quad p_y > 0. \quad (7)$$

Тогда можно пренебречь быстро осциллирующими слагаемыми, в которые входят частоты $(2n+1)\Omega - \Omega_{ZB}$ при $n \neq s$ и $(2n+1)\Omega + \Omega_{ZB}$. Тогда вместо (6) можно записать:

$$\begin{cases} \dot{\chi}_+ = \frac{\gamma\Omega}{2} \chi_- b_s e^{-i[(2s+1)\Omega - \Omega_{ZB}]t} \\ \dot{\chi}_- = -\frac{\gamma\Omega}{2} \chi_+ b_s e^{i[(2s+1)\Omega - \Omega_{ZB}]t} \end{cases} . \quad (8)$$

Здесь χ_+ и χ_- – компоненты спинора, полученного унитарным преобразованием спинора ψ с помощью оператора

$$\hat{U} = e^{\frac{i\Omega_{ZB}t}{2} \hat{\sigma}_z} e^{\frac{i\pi}{4} \hat{\sigma}_x} .$$

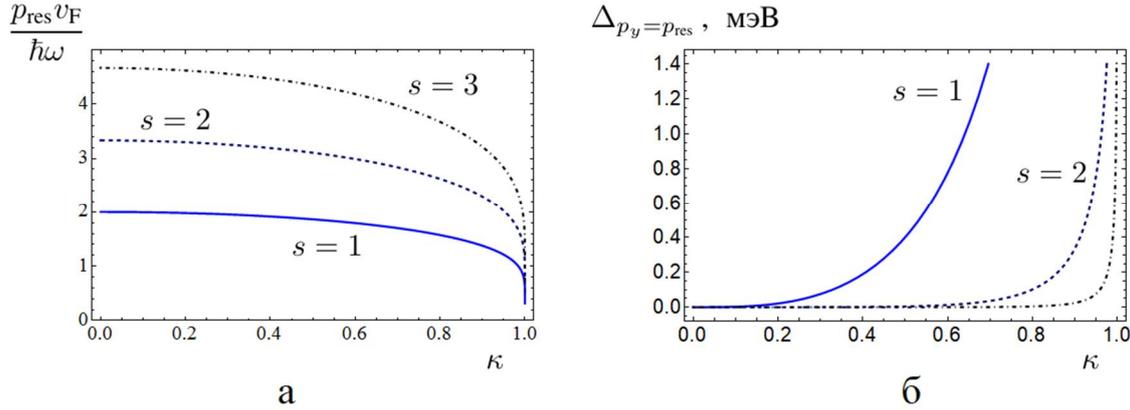


Рис. 2. Зависимость от эллиптического модуля к резонансных квазиимпульсов (а) и динамически наведенных щелей (б), $\beta = 0.8$, $d = 10^{-6}$ см

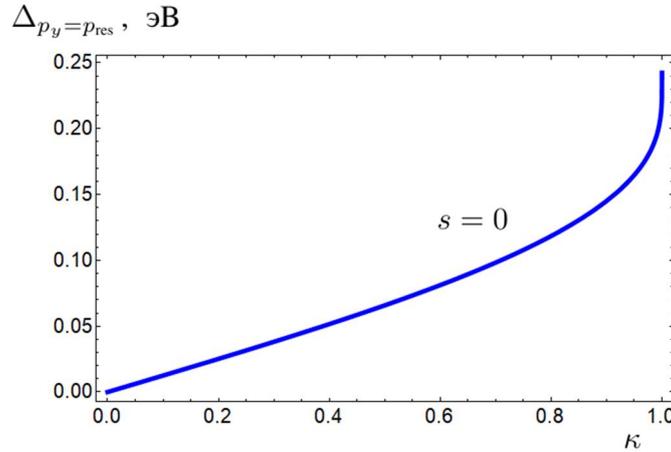


Рис. 3. Зависимость динамически наведенной щели для $s = 0$ от эллиптического модуля, $d = 10^{-6}$ см

Частое решение (8) имеет вид:

$$\chi_+ = \chi_0 e^{\frac{i}{2}(\pm \tilde{\Omega}_s + \Omega_{ZB} - (2s+1)\Omega)t} , \quad (9)$$

где $\tilde{\Omega}_s$ – частота Раби, равная

$$\tilde{\Omega}_s = \sqrt{(\Omega_{ZB} - (2s+1)\Omega)^2 + \gamma^2 \omega^2 b_s^2} . \quad (10)$$

В итоге получим квазиэнергии:

$$\tilde{\varepsilon} = \pm \frac{\hbar \tilde{\Omega}_s}{2} \approx \pm \frac{\hbar}{2} \left(\gamma \omega b_s + \frac{(\Omega_{\text{ЗВ}} - (2s+1)\Omega)^2}{2\gamma \omega b_s} \right). \quad (11)$$

Как видно из (11), в окрестности резонанса $(2s+1)\Omega = \Omega_{\text{ЗВ}}$ или

$$p_{\text{res}} = \frac{(2s+1)\hbar\Omega}{2v_F} \quad (12)$$

появляется квазиэнергетическая щель, которая пропорциональна амплитуде s -й гармоники ряда Фурье для потенциала поля коноидальной волны (5):

$$\Delta_{p_y=p_{\text{res}}} = \hbar \omega \gamma b_s. \quad (13)$$

p_{res} симметрично относительно дираковской точки: если $p_y < 0$, то (7) примет вид $|(2s+1)\Omega - \Omega_{\text{ЗВ}}| \ll \omega$, а (11) тогда запишем в виде:

$$\tilde{\varepsilon} = \pm \frac{\hbar}{2} \sqrt{(\Omega_{\text{ЗВ}} + (2s+1)\Omega)^2 + \gamma^2 \omega^2 b_s^2}, \quad p_y < 0 \quad (14)$$

При облучении дираковского кристалла коноидальной волной появляется набор равноотстоящих друг от друга значений p_{res} , которые определяются целым числом s . В окрестности этих значений открывается энергетическая щель (13). В отличие от синусоидального поля, существует возможность управлять p_{res} , изменяя амплитуду коноидальной волны (рис. 2, рис. 3). Из рис. 2б и рис. 3 видно, что энергетическая щель для $s \neq 0$ значительно меньше, чем для $s = 0$. Также видно, что при $s = 0$ и $\kappa < 0.5$ зависимость близка к линейной, а для $s \neq 0$ зависимость квазиэнергии нелинейна на всем интервале $0 < \kappa < 1$.

Выводы

1) Если дираковский кристалл облучается коноидальной волной, существует не одно значение (как в случае синусоидальной волны), а набор, равноотстоящих друг от друга по оси перпендикулярной линии поляризации волны и определяемых последовательностью (12).

2) В окрестности каждого из резонансных значений квазиимпульса открывается квазиэнергетическая щель равная (13).

3) В отличие от синусоидальной волны существует возможность управления резонансными квазиимпульсами за счет изменения амплитуды коноидальной волны.

4) Ширина квазиэнергетических щелей (13) для $s \neq 0$ значительно меньше, чем для $s = 0$. Кроме того, зависимость величины динамически наведенной щели от κ в случаях $s = 0$ и $s \neq 0$ качественно отличаются. Для $s = 0$ эта зависимость близка к линейной для $\kappa < 0.5$, в то время как для $s \neq 0$ данная зависимость существенно нелинейна по κ на всем интервале $0 < \kappa < 1$.

Литература

1. Transport evidence of superlattice Dirac cones in graphene monolayer on twisted boron nitride substrate / S. Cao, M. Chen, J. Zeng // *2D Materials*. – 2023. – Vol. 10. – P. 25016.
2. Band structure engineering of 2D materials using patterned dielectric superlattices / C. Forsythe, X. Zhou, K. Watanabe [et al.] // *Nature Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 13. – P. 566–571.
3. Gate-Tunable Two-Dimensional Superlattices in Graphene / R. Huber, M. H. Liu, S. C. Chen [et al.] // *Nature Nanotechnology*. – 2020. – Vol. 20. – P. 8046.
4. Topological valley currents via ballistic edge modes in graphene superlattices near the primary Dirac point / Y. Li, M. Amado, T. Hyart // *Communications Physics*. – 2020. – Vol. 3. – P. 224.
5. Стимулированные излучения при переходах между лестницами Ванье-Штарка в полупроводниковых сверхрешетках / А. А. Андропова, Е. П. Додина, Д. И. Зинченко [и др.] // *Письма в ЖЭТФ*. – 2015. – Т. 102. – С. 235–239.
6. Физические принципы усиления электромагнитного излучения на отрицательных электронных массах на основе полупроводниковой сверхрешетки / А. В. Шорохов, М. А. Пятаев, Н. Н. Хвастунов [и др.] // *Письма в ЖЭТФ*. – 2014. – Т. 100. – С. 870–875.
7. Sub-terahertz amplification in a semiconductor superlattice with moving charge domains / V. V. Makarov, A. E. Hramov, A. A. Koronovskii [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2015. – Vol. 106. – P. 043503.
8. Oka, T. Photovoltaic Hall effect in graphene / T. Oka, H. Aoki // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 169901.
9. Kibis, O. V. Metal-insulator transition in graphene induced by circularly polarized photons / O. V. Kibis // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81. – P. 165433.
10. Syzranov, S. V. Effect of radiation on transport in graphene / S. V. Syzranov, M. V. Fistul, K. B. Efetov // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 78. – P. 045407.
11. Leblond, H. Cnoidal wave in a two-level medium: an alternative approach to nonlinear susceptibilities / H. Leblond, C. Ciret // *Journal of Optics*. – 2021. – Vol. 23. – P. 125502.
12. KdV breathers on a cnoidal wave background / M.A Hoefler, A. Mucalica, D. E. Pelinovsky // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. – 2023. – Vol. 56. – P. 185701.
13. Observation of cnoidal wave localization in nonlinear topoelectric circuits / H. Hohmann, T. Hofmann, T. Helbig [et al.] // *Physical Review Research*. – 2023. – Vol. 5. – P. L012041.

FLOQUET SPECTRUM OF A DIRAC CRYSTAL IN THE FIELD OF A LINEARLY POLARIZED CNOIDAL WAVE

N.A. Ivanov¹, S.V. Kryuchkov^{1,2}, E.I. Kukhar¹

¹Volgograd State Technical University

²Volgograd State Socio-Pedagogical University

Abstract: the width of the band gap induced by a linearly polarized cnoidal electromagnetic wave is calculated. The possibility of the existence of a series of equally spaced resonant values of the electron pulse, in the vicinity of which a quasi-energy gap opens, is shown. The dependence of its magnitude on the elliptical module is studied. The possibility of controlling the position of resonant pulses by changing the amplitude of the cnoidal wave is shown.

Keywords: Floquet spectrum, Dirac crystal, cnoidal wave, rotating wave approximation, superlattice.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ПО ЗАБОЛОНИ СТВОЛОВ ДЕРЕВЬЕВ

Н.С. Камалова, В.И. Лисицын, Н.Н. Матвеев, Н.Ю. Евсикова

Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова
rc@icmail.ru

Аннотация: В докладе приведено обоснование формульного соотношения для модели динамики изменения скорости движения растворов солей в потоках транспирации для оценки степени влияния метеорологических факторов на процессы в заболони стволов деревьев. Полученное соотношение предлагается использовать для формирования базы данных параметров взаимодействия транспирационных потоков и окружающей среды с учетом особенностей произрастания деревьев.

Ключевые слова: транспирация, логико-лингвистическое моделирование, метеорологические факторы, растворы солей, стволы деревьев.

Приток пресной воды в известном круговороте поступает в экосистемы из осадков и теряется в результате испарения и транспирации. Моделирование транспирационных потоков существенно ограничивается противоречивостью существующих концепций системного описания этих сложных процессов. Анализ данных о крупных озерах и реках показывает, что около $62\ 000 \pm 8\ 000$ кубических километров воды в год поступает в атмосферу, на это расходуется половина всей солнечной энергии, поглощаемой поверхностью суши [1]. Для решения задач прогнозирования расхода водных ресурсов при разработке климатических моделей необходимо учитывать так называемые биологические потоки [1-2]. В рамках такого подхода разрабатывается концепция экогидрологического разделения, в основе которой лежит предположение о наполнении подземных бассейнов воды двумя видами потоков. Первый из них формируется в процессе транспирации растений, а второй – комбинированными потоками грунтовых и речных вод. Такое представление о многоконтурности перераспределения воды подтверждается мониторингом различных биосистем. Результаты последних исследований с помощью изотопов показывают, что растворы солей в транспирационных потоках растений отличаются по составу от влаги грунтовых и речных стоков. Поэтому для разработки программ численного моделирования перераспределения воды в экосистемах необходимо описание преобразования состава растворов солей в такой многоконтурной потоковой системе. Ключевым моментом является системное описание механизма транспирации. Во многих источниках отмечается, что существующие методы расчета испарения с поверхности суши в основном базируются на использовании уравнений водного и теплового балансов и их влияния на закономерности переноса влаги от испаряющей поверхности в атмосферу [3]. В настоящий момент развиваются способы прямых измерений параметров водного обмена, например, параметров обмена отдельного листа или определения скорости ксилемного потока (sap flow measurement) на уровне дерева в целом. Оба подхода связаны с ре-

шением ряда проблем, одна из которых – выявление взаимосвязи транспирации и метеорологических факторов, особенно таких, как влажность [3-4].

Целью данной работы является моделирование скорости транспирации при изменении относительной влажности в рамках основных подходов механики жидкости и газа.

Поскольку транспирация – это процесс передвижения воды по тканям растения и её испарение через листья в атмосферу, основными параметрами прямых измерений являются скорость испарения и устьичная проводимость листа, а факторами влияния окружающей среды – интенсивность фотосинтетически активной радиации (ФАР), температура и относительная влажность воздуха. В результате большинство моделей формулируются в рамках теории тепло-массопереноса. Если же в основу концепции положить вопрос о понимании взаимовлияния изменений температуры и влажности окружающей среды и скорости передвижения раствора солей, то можно использовать уравнение баланса энергии в идеальной среде.

В силу малых размеров пор в заболони живые сечения установившегося транспирационного потока можно с достаточно большой долей вероятности считать плоскими, а передвижение установившимся. Тогда изменение относительной влажности $\Delta\varphi$ приведет к изменению давления Δp на поверхности листа

$$\Delta p = \Delta\varphi p_{нас}, \quad (1)$$

где $p_{нас}$ – давление насыщенных паров, величина которого зависит от температуры окружающей среды. В результате произойдет изменение потенциала сил $\Delta\varphi p_{нас}/\rho$ (ρ – плотность раствора), определяемое комплексным влиянием метеорологических факторов. Это вызовет изменение кинетической энергии единицы массы передвигающихся растворов $v\Delta v$, которое согласно уравнению Бернулли определяется как [5]

$$v\Delta v = \frac{\Delta\varphi p_{нас}}{\rho} - gh_l, \quad (2)$$

где g – ускорение свободного падения, а h_l – потери на трение на длине непрерывного передвижения l в потоке усредненного по всем диаметрам пор живого сечения d . По формуле Дарси имеем

$$h_l = \lambda \frac{lv^2}{4gd}. \quad (3)$$

Для оценки коэффициента гидравлического трения λ в данном случае можно использовать соотношение Пуазейля для ламинарного потока [5], поскольку в порах скорость перемещения раствора согласно данным исследований транспирации невысока:

$$\lambda = 64/Re. \quad (4)$$

Здесь $Re = \rho vd/\eta$ – число Рейнольдса (η – динамическая вязкость раствора). В результате из (3) с учетом (4) можно получить, что

$$gh_l = 16 \frac{\eta lv}{\rho d^2}, \quad (5)$$

а из (2) с учетом (5) –

$$v\Delta v = \frac{\Delta\varphi p_{нас}}{\rho} - 16 \frac{\eta l v}{\rho d^2}, \quad (6)$$

Если приращение скорости за время релаксации τ после изменения влажности оценить как $\Delta v = dv\tau/dt$, то соотношение (6) преобразуется к виду:

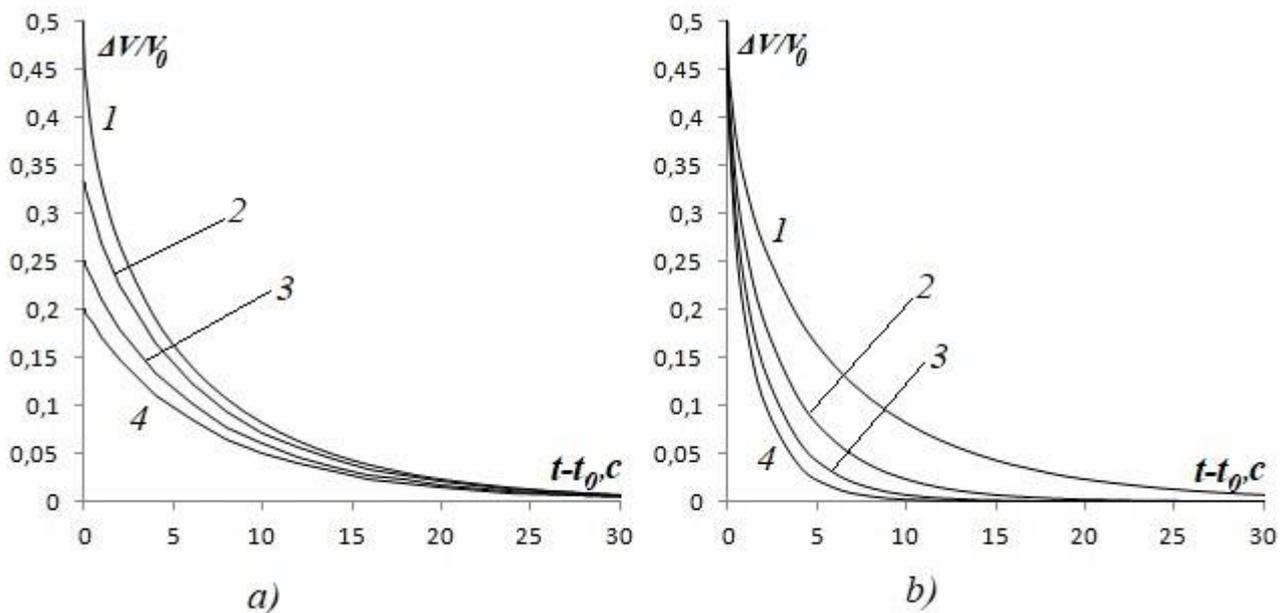
$$v \frac{dv}{dt} = \alpha(1 - \beta v), \quad (7)$$

где $\alpha = \frac{\Delta\varphi p_{нас}}{\rho\tau}$ – параметр, характеризуемый скоростью изменения потенциала объемных сил, действующих на единицу массы и стимулированных флуктуацией относительной влажности окружающей среды; $\beta = 16 \frac{\eta l}{\Delta\varphi p_{нас} d^2} = \frac{1}{v_\varphi}$ (v_φ –

максимально возможная скорость передвижения раствора в порах заболони). Результатом решения дифференциального уравнения (7) с начальным условием $v = v_0$ при $t = t_0$ будет трансцендентное уравнение для изменения скорости:

$$(1 - \beta\Delta v)e^{\beta(\Delta v)} = (1 - \beta v_0)e^{-\beta^2\alpha(t-t_0)}, \quad (8)$$

где $\gamma = \beta^2\alpha = a_\eta/v_\varphi$ – параметр, характеризующий степень замедления скорости перемещения раствора (a_η – уменьшение скорости передвижения в единицу времени) в порах заболони вследствие влияния внутреннего трения.



Результаты моделирования динамики относительного изменения скорости движения раствора по заболони: а) для $v_\varphi/v_0 = 50\%$ (кривая 1), $v_\varphi/v_0 = 33,3\%$ (кривая 2), $v_\varphi/v_0 = 25\%$ (кривая 3), $v_\varphi/v_0 = 20\%$ (кривая 4) при условии, что $a_\eta t/v_\varphi$ составляет 12% в единицу времени; б) для величин $a_\eta t/v_\varphi$, в единицу времени равных 12% (кривая 1), 24% (кривая 2), 36% (кривая 3) и 48% (кривая 4) при $v_\varphi/v_0 = 50\%$

Если предположить, что отклонение скорости от начальной на практике является относительно небольшим по величине, то $e^{\beta(v-v_0)} \approx 1 + \beta\Delta v$. Тогда из уравнения (8) можно получить, что

$$\Delta v = \frac{v_0}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{1 + 4(1 - \beta v_0)e^{-\gamma(t-t_0)}}}{\beta v_0} \right). \quad (9)$$

Соотношение (9) является базовым для моделирования относительного изменения скорости движения растворов в порах заболони. Скорость установившегося движения растворов v_0 в порах заболони во многом определяется балансом тепло- и массопереносов и достаточно активно исследуется [4]. На ее величину оказывают влияние процессы перераспределения заряда в ксилеме стволов, которое в свою очередь определяется изменениями температуры окружающей среды [6-8].

Основные параметры предлагаемой модели $\gamma = a_\eta/v_\phi$ и $\beta v_0 = v_0/v_\phi$ во многом определяются сравнительными отношениями факторов влияния изменения влажности и температуры окружающей среды (v_0/v_ϕ) и вязкости растворов солей (a_η/v_ϕ). В вычислительном эксперименте исследовалась зависимость изменения скорости движения растворов солей от этих параметров. Для этого проводились расчеты для случаев, когда v_ϕ составляет 50%, 33,3%, 25% и 20% от v_0 при условии, что в единицу времени величина $a_\eta t$ равна 12% от v_ϕ . Результаты представлены на рис. *a* (кривые 1, 2, 3 и 4 соответственно). Для вычислений использовались встроенные в офисный пакет программного обеспечения электронные таблицы. Выяснилось, что относительное изменение скорости движения растворов соответствует процессу релаксации в начальное состояние с течением времени, на длительность которого, как и на максимальную величину относительного изменения скорости движения, существенно влияет отношение v_ϕ/v_0 . Затем была получена зависимость изменения скорости передвижения растворов солей для отношений $a_\eta t/v_\phi$, за единицу времени составлявших 12%, 24%, 36% и 48% при условии, что $\beta v_0 = v_0/v_\phi = 0,5$. Результаты представлены на рис. *b* (кривые 1, 2, 3 и 4 соответственно). Было выявлено существенное влияние вязкости раствора на величину времени релаксации скорости движения после изменения относительной влажности окружающей среды.

Таким образом, разработанная в рамках базовых подходов механики жидкости и газа модель позволяет оценивать влияние метеорологических факторов на скорость движения растворов по заболони стволов деревьев и, следовательно, на процесс транспирации. Предложенная модель оперирует тремя параметрами, имеющими ясный физический смысл и учитывающими уникальные свойства пор деревьев и растворов в них. При этом объектом исследования являются ксилемные потоки в заболони, а устьичная проводимость может быть учтена путем определения таких параметров, как диаметр живого сечения и средняя длина непрерывного передвижения раствора. Использование предложенного подхода позволит выявить характерный диапазон величин параметров

модели с учетом влияния климата, состава почвы, породы деревьев и сформировать базы данных для дальнейших исследований процессов транспирации.

Литература

1. Scott J., Sharp Z.D., Gibson J.J., Jean Birks S., Yi Y., Fawcett P.J. Terrestrial water fluxes dominated by transpiration // *Nature*. – 2013. – Vol. 496, No. 7445. – P. 347-350. – doi:10.1038/nature11983.
2. Jaivime E., Scott J., McDonnell J.J. Global separation of plant transpiration from groundwater and streamflow // *Nature*. – 2015. – Vol. 525, No. 7567. – P. 91-94. – doi:10.1038/nature14983.
3. Губарева Т.С., Лупаков С.Ю., Гарцман Б.И., Шамов В.В., Рубцов А.В., Кожевникова Н.К. Возможности оценивания бассейновой транспирации на основе измерения стволового сокодвижения: постановка задачи // *Гидросфера. Опасные процессы и явления*. – 2019. – Т. 1, Вып. 4. – С. 504-532. – DOI:10.34753/HS.2019.1.4.504.
4. Wang H., Tetzlaff D., Soulsby C. Hysteretic response of sap flow in Scots pine (*Pinus sylvestris*) to meteorological forcing in a humid low-energy headwater catchment // *Ecohydrology*. – 2019. – Vol. 12, Iss. 6. – E2125. – DOI:10.1002/eco.2125.
5. Справочник по гидравлическим расчетам / Под редакцией П.Г. Киселева. – Москва: Энергия, 1974. – 314 с.
6. Kamalova N.S., Evsikova N.Yu., Krutskikh Yu.V. Model of a digital device for assessing the state of xylem in tree trunks // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. International Forestry Forum "Forest Ecosystems as Global Resource of the Biosphere: Calls, Threats, Solutions"*. – 2021. – Vol. 875. – P. 012015. DOI:10.1088/1755-1315/875/1/012015.
7. Matveev N.N., Rychkov A.A., Kamalova N.S., Evsikova N.Yu. The possible mechanism for the water transport in the tree trunks in early spring // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. International Jubilee Scientific and Practical Conference "Innovative Directions of Development of the Forestry Complex (FORESTRY-2018)"*. – 2019. – Vol. 226. – P. 012047. DOI:10.1088/1755-1315/226/1/012047/
8. Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Лисицын В.И. Разность потенциалов, возникающая в древесине при естественных перепадах температуры // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2016. – Т. 8, № 9. – С. 1272-1274.

MODELING THE DYNAMICS OF CHANGES IN THE SPEED OF SALT SOLUTIONS MOVEMENT ALONG THE SAPWOOD OF TREE TRUNKS

N.S. Kamalova, V.I. Lisitsyn, N.N. Matveev, N.Yu. Evsikova

Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov

Abstract: The report provides a rationale for the formula relationship for the model of the dynamics of changes in the speed of movement of salt solutions in transpiration flows to assess the degree of influence of meteorological factors on processes in the sapwood of tree trunks. The resulting relationship is proposed to be used to form a database of parameters for the interaction of transpiration flows and the environment, taking into account the characteristics of tree growth.

Keywords: transpiration, logical-linguistic modeling, meteorological factors, salt solutions, tree trunks.

ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПЛОТНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ НА РАСПРОСТРАНЕНИЕ СВЕТОВЫХ ПУЛЬ

Н.Н. Конобеева, В.В. Бумагин

Волгоградский государственный университет
yana_nn@volsu.ru

Аннотация: данная работа посвящена моделированию распространения световых пуль в неоднородном массиве углеродных нанотрубок, помещенных в полимерную матрицу. Выявлены особенности динамики электромагнитных импульсов в такой среде. Проанализировано влияние концентрации полимера и толщины неоднородного слоя на характеристики пуль.

Ключевые слова: световая пуля, углеродные нанотрубки, полимер, неоднородность

Световые пули представляют собой локализованные импульсы электромагнитной энергии, которые могут распространяться через среду и сохранять свою пространственную и временную форму, несмотря на дифракцию и дисперсию, которые имеют тенденцию приводить к расплыванию импульса [1]. Такое поведение возможно благодаря балансу между эффектами самофокусировки и нелинейного распространения.

Проведенные ранее исследования показали, что эволюция электромагнитных волн в среде углеродных нанотрубок (УНТ) [2] полупроводникового типа существенно зависит от различных факторов, в том числе наличия примесей [3], разного рода неоднородностей [4]. Например, в результате взаимодействия ультракоротких импульсов в форме бризера с неоднородным слоем установлена возможность управлять рассеянием импульсов, что важно с точки зрения разработки новых методов управления светом в наноструктурах [5].

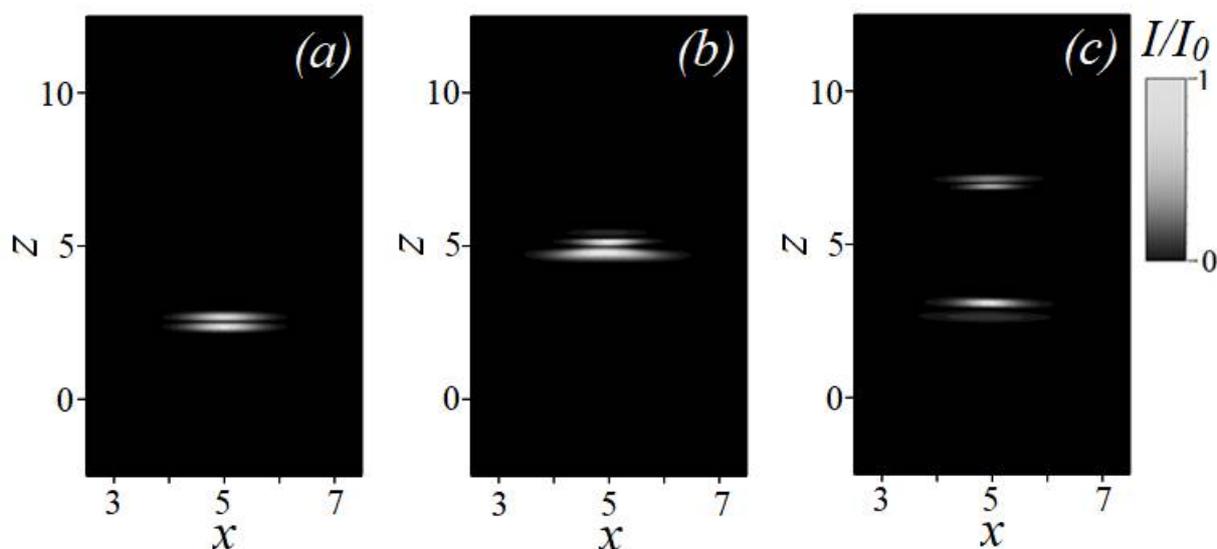
При этом без внимания остался вопрос о влиянии свойств полимеров, в которые часто помещают углеродные нанотрубки для создания обоюдовыгодного союза и получения композиционного материала с улучшенными характеристиками [6].

В данной работе под пространственной неоднородностью мы понимаем слой с повышенной концентрацией электронов проводимости, который выступает барьером для распространения световых пуль через полимерную матрицу, содержащую массив УНТ. Мы рассматриваем двумерную световую пулю, динамика которой описывается нелинейным уравнением для векторного потенциала электромагнитного поля, полученным из уравнений Максвелла:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial z^2} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{A}),$$

где \mathbf{A} – векторный потенциал электрического поля световой пули, \mathbf{j} – плотность электрического тока вдоль оси УНТ, c – скорость света.

Эволюция двумерной световой пули в неоднородной среде с углеродными нанотрубками и полимером представлена на рисунке.



Эволюция интенсивности световой пули в разные моменты времени: $t=0$ (a); $t=3$ (b); $t=5$ (c). I_0 – максимум интенсивности при $t=0$

Проведенное исследование показало, что световая пуля разделяется на две – отраженную и прошедшую сквозь неоднородный слой. Полученные результаты могут быть использованы, например, при проектировании солитонных клапанов.

Конобеева Н.Н. выражает благодарность Министерству науки и высшего образования РФ за поддержку исследования в рамках государственного задания (тема "FZUU-2023-0001").

Литература

1. Silberberg Y. Collapse of optical pulses. *Optics Letters*. 1990. V. 15 (22). P. 1282–1284.
2. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки, *Успехи физических наук*. 1997. Т. 167. № 9. С. 945–972.
3. Zhukov A.V., Bouffanais R., Konobeeva N.N., Belonenko M.B., George T.F. Influence of multi-level impurities on the dynamics of ultrashort electromagnetic pulses in carbon nanotubes. *Europhysics Letters*. 2014. V. 106. P. 37005.
4. Белоненко М.Б., Попов А.С., Лебедев Н.Г. Динамика распространения световой пули в массиве углеродных нанотроек с металлическими неоднородностями. *Письма в журнал технической физики*. 2011. Т. 37. № 3. С. 51-58.
5. Zhukov A.V., Bouffanais R., Fedorov E.G., Belonenko M.B. Interaction of a two-dimensional electromagnetic breather with an electron inhomogeneity in an array of carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. P. 203109.
6. Moses J.C., Gangrade A., Mandal B.B. Carbon nanotubes and their polymer nanocomposites. In: Karak N, editor. *Nanomaterials and polymer nanocomposites*. Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 145–175.

INFLUENCE OF SPATIAL HETEROGENEITY OF THE DENSITY OF CARBON NANOTUBES IN A POLYMER MATRIX ON THE PROPAGATION OF LIGHT BULLETS

N.N. Konobeeva, V.V. Bumagin

Volgograd State University

Abstract: this work is devoted to modeling the propagation of light bullets in a monolithic array of carbon nanotubes placed in a polymer matrix. Features of the dynamics of electromagnetic pulses in such a medium are revealed. The influence of the polymer components and the thickness of each layer on the pulse characteristics is analyzed.

Keywords: light bullet, carbon nanotubes, polymer, heterogeneity.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ФОСФОРЕНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРТОЧНОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ SCHNET

Д.В. Завьялов¹, Д.О. Каретникова¹, В.И. Конченков^{1,2}, Д.В. Шейн¹

¹Волгоградский государственный технический университет

²Волгоградский государственный социально-педагогический университет
kontchenkov@yandex.ru

Аннотация: исследованы возможности пакета SchNetPack, построенного на использовании сверточных нейронных сетей, для предсказания потенциала межатомного взаимодействия в черном фосфорене. Рассмотрены различные конфигурации нейронной сети. При помощи полученной на основе машинного обучения модели потенциала выполнено моделирование термостабилизации фосфорена в пакете LAMMPS.

Ключевые слова: моделирование методом классической молекулярной динамики, потенциал межатомного взаимодействия.

Моделирование методом классической молекулярной динамики является эффективным инструментом для исследования самых разных явлений в области soft matter и физики твердого тела (см., например, [1]). Предполагается, что в атомы движутся согласно уравнениям классической динамики Ньютона, при этом потенциал силового поля определяется при помощи некоторого приближенного выражения, причем для различных материалов и режимов моделирования приходится подбирать разные потенциалы. С развитием технологий глубокого обучения появилась возможность использовать для представления потенциала межатомного взаимодействия нейронную сеть, обученную на данных квантово-химического моделирования и/или квантовой молекулярной динамики.

Одним из наиболее развитых является пакет DeePMD [2], использующий полносвязные нейронные сети для предсказания потенциала межатомного взаимодействия. В предыдущей работе [3] рассмотрено исследование теплопроводности черного фосфорена, выполненное в пакете LAMMPS с использованием силового поля, построенного при помощи пакета DeePMD. Дальнейшие исследования показали, что используемая в [3] методика, хорошо работающая с кристаллическими простыми веществами и небольшими органическими молекулами, не позволяет эффективно предсказывать потенциал межатомного взаимодействия в крупных молекулах (в первую очередь, в полимерах), поскольку такие структуры имеют значительно больше степеней свободы. Известно, что сверточные сети широко используются для обработки изображений, уменьшая размерность задачи за счет выполнения операции цифровой фильтрации. Предполагается, что сверточная сеть должна показать себя лучше по сравнению с полносвязной в задачах предсказания потенциала межатомного взаимодействия для систем с большим числом степеней свободы. В настоящей работе предпри-

нята попытка использовать сверточную сеть с непрерывной фильтрацией (англ. continuous-filter convolutional neural network) SchNet [4, 5] для исследования эффективности предсказания силового поля модельной системы — черного фосфора. Большинство работ, выполненных при помощи этого пакета, посвящены исследованию органических веществ, данные о которых представлены в датасете MD17, сообщений об исследовании кристаллических веществ и полимеров при помощи этой сети крайне мало.

Обучение модели выполняется на данных моделирования методом квантовой молекулярной динамики Кара-Парринелло в программе Quantum ESPRESSO системы из 16 атомов фосфора, расположенных согласно кристаллической структуре черного фосфора. Датасет содержит 2000 записей (координаты атомов, силы, действующие на каждый из атомов, энергия всей рассматриваемой системы).

Сеть SchNet используется для предсказания полной энергии исследуемой атомной системы и сил, действующих на каждый атом (рис. 1).

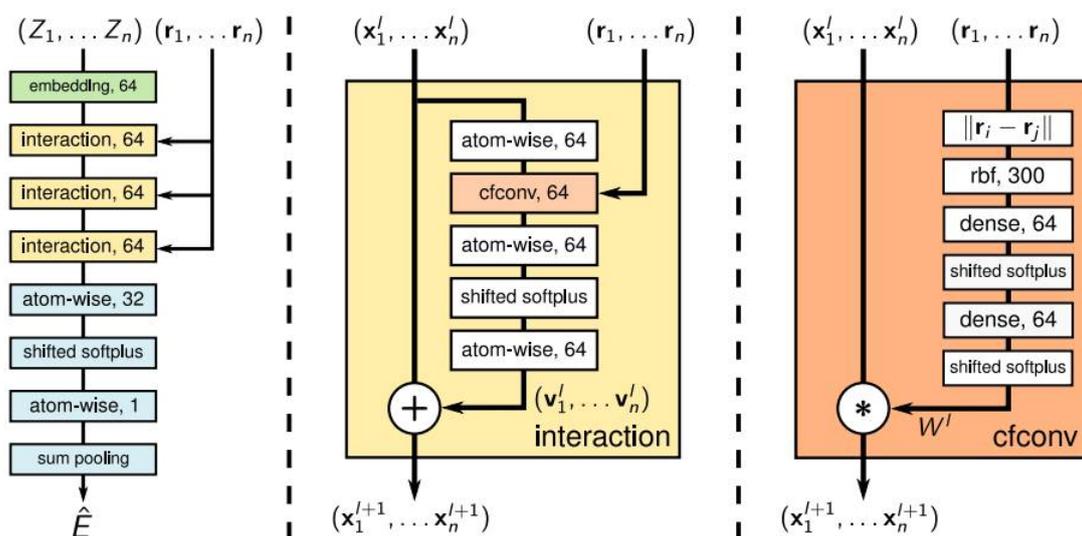
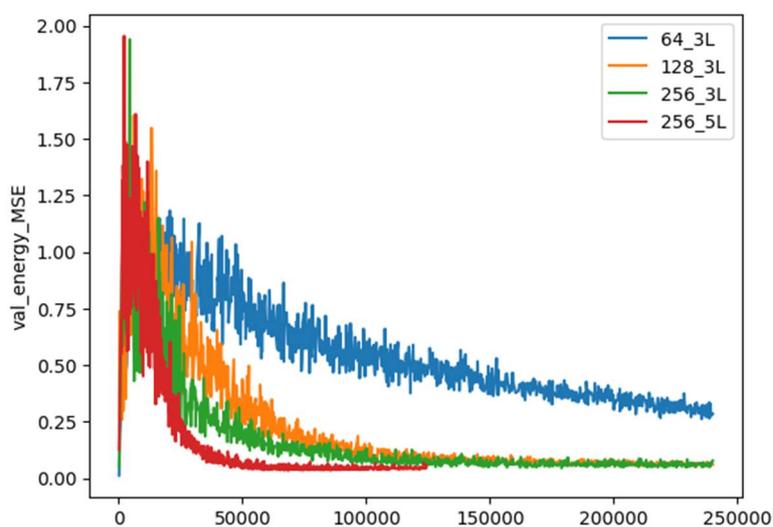


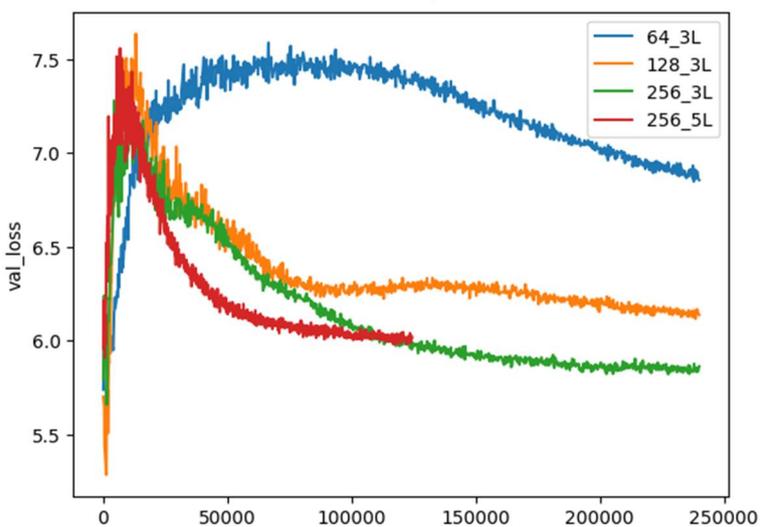
Рис. 1. Архитектура сети SchNet [4]

На каждом из слоев этой сети молекула представляется поатомно. Вектор признаков $X_l = (x_1^l, x_2^l, \dots, x_n^l)$ формируется из комбинации координат всех атомов $R = (r_1, r_2, \dots, r_n)$ и их зарядовых чисел $Z = (Z_1, Z_2, \dots, Z_n)$, n — количество атомов в исследуемой молекуле, l — номер слоя. Величина x_i^l представляет собой, в свою очередь, вектор длиной F , где F определяется параметром `n_atom_basis representation.SchNet`. На начальном этапе ($l = 0$) векторы признаков x_i^0 формируются на основе так называемого погружения (англ. embedding), выполняемого над списком зарядовых чисел. Далее в слоях взаимодействия (англ. interaction) к x_i^l добавляется информация о координатах атомов. Собственно, в этих слоях и выполняется операция свертки. Количество входов и выходов в слоях взаимодействия одинаково и равно F . Условно можно сказать, что набор x_i^l из F чисел хранит информацию о расположении i -го атома отно-

сительно остальных атомов. На рис. 2 показаны кривые обучения нейронной сети с разным значением величины F . Рассматривается фрагмент кристаллической решетки черного фосфора, содержащий 16 атомов. На рис. 2а построены зависимости среднеквадратичной ошибки предсказания энергии от номера шага обучения для сетей с $F = 64, 128, 256$ и тремя слоями взаимодействия, а также для сети с $F = 256$ и пятью слоями взаимодействия. Количество слоев взаимодействия задается параметром `n_interactions` класса `representation.SchNet`. Видно, во-первых, что все четыре графика выходят на плато, однако для больших значений F обучение происходит быстрее. Во-вторых, видно, что при одинаковом F увеличение числа слоев взаимодействия также повышает сходимость процесса обучения. На рис. 2б показаны графики средневзвешенной ошибки `val_loss` предсказания энергии и сил, действующих на каждый из атомов. Кривая `val_loss` показывает, как изменяется значение потерь на провероч-



а)



б)

Рис. 2. Кривые обучения: а) кривые `val_energy_MSE` – среднеквадратическая ошибка предсказания энергии; б) кривые `val_loss` - средневзвешенная ошибка предсказания энергии и сил

ных данных (val_loss) в зависимости от количества итераций обучения модели. Мы рассматриваем сеть с двумя выходами (предсказываемые значения энергии и силы), поэтому значение потерь val_loss , которое будет минимизировано моделью, определяется как взвешенная с помощью коэффициентов $loss_weights$ сумма всех индивидуальных потерь (val_energy_MSE и val_forces_MSE). В представленных на графиках случаях коэффициенты $loss_weights$ равны 0.5 для обоих выходов. Из рис. 2б видно, что, в отличие от энергии, вид графика средневзвешенной ошибки предсказания энергии и сил существенно зависит от параметра F , и в рассматриваемой задаче приемлемые результаты начинают получаться при $F = 256$. Увеличение числа слоев взаимодействия (фактически, числа сверточных слоев) приводит к уменьшению числа итераций, требуемых для обучения модели сил.

Проверка корректности вычисления силового поля осуществляется при помощи моделирования методом классической молекулярной динамики в пакете LAMMPS. Рассматривается система из 144 атомов фосфора (9 фрагментов по 16 атомов), изначально расположенных согласно кристаллической решетке черного фосфора. На систему во всех трех направлениях наложены периодические граничные условия.

Средствами LAMMPS выполняется вначале минимизация, затем термализация модели начиная с температуры 1 К до 273 К при помощи термостата Берендсена, шаг по времени выбирается 10^{-3} пс, общее время моделирования 0.1 нс (10^5 шагов), кадры положения атомов записываются каждые 10 шагов. На рис. 3 показаны графики радиальной функции парной корреляции (англ. radial pair distribution function, RPDF), характеризующей частоту встречаемости различных расстояний между атомами.

Из рис. 3 видно качественное совпадение радиальных функций парной корреляции для 1 и 500 кадра. Корреляция RPDF, соответствующих разным

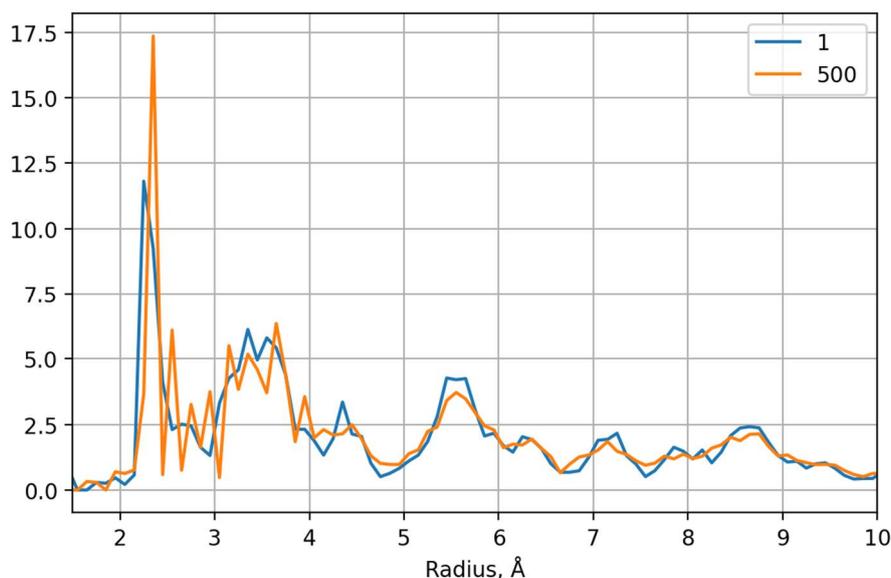


Рис. 3. Графики радиальной функции парной корреляции, вычисленной по атомным траекториям на 1 и 500 кадрах

временным шагам, может служить количественным критерием сохранения структуры кристаллической решетки. Визуально можно считать, что структура фосфорена в ходе моделирования сохраняется примерно до 5000 кадра (из 10000), что в рассматриваемой задаче соответствует температуре около 140 К.

Таким образом, продемонстрировано, что сеть SchNet позволяет вычислять потенциал силовых полей кристаллических материалов. Следует отметить, что на текущий момент стабильность моделей силового поля черного фосфорена, полученных при помощи пакета DeePMD, выше, чем моделей, полученных при помощи пакета SchNetPack, и требуется продолжить исследования наиболее подходящих конфигураций сети SchNet.

Работа поддержана грантом РФФ 23-22-00461 «Исследование тепловых свойств упорядоченных и неупорядоченных низкоразмерных материалов методом молекулярного моделирования с потенциалами, полученными при помощи глубокого машинного обучения» (конкурс 2022 года «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами»).

Литература

1. Molecular dynamics simulation of nanocomposites using BIOVIA Materials Studio, Lammps and Gromacs / ed. by S. Sharma. – Elsevier, 2019. – 349 p.
2. <https://github.com/deepmodeling/deepmd-kit>
3. Шеин Д.В., Завьялов Д.В., Жариков Д.Н. Моделирование фосфорена методом классической молекулярной динамики с использованием глубокого обучения / Д.В. Шеин, Д.В. Завьялов, Д.Н. Жариков // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022 : тез. докл. IX Международ. молодеж. науч. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. проф. С.П. Распопина (г. Екатеринбург, 16-20 мая 2022 г.) / отв. за вып. А.В. Ищенко ; ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Физико-технологический ин-т. - Екатеринбург, 2022. - С. 330-331.
4. <https://github.com/atomistic-machine-learning/SchNet>
5. Schütt K.T., Hessmann S.S.P., Gebauer N.W.A., Lederer J., Gastegger M. SchNetPack 2.0: A neural network toolbox for atomistic machine learning // J. Chem. Phys. 158 (14): 144801. <https://doi.org/10.1063/5.0138367>

CALCULATION OF THE INTERATOMIC INTERACTION POTENTIAL IN PHOSPHORENE USING THE CONVOLUTIONAL NEURAL NETWORK SCHNET

D.V. Zav'yalov¹, D.O. Karetnikova¹, V.I. Konchenkov^{1,2}, D.V. Shein¹

¹Volgograd State Technical University

²Volgograd state socio pedagogical university

Abstract: the possibilities of the SchNetPack package, built on the use of convolutional neural networks, for predicting the potential of interatomic interaction in black phosphorene are investigated, and various configurations of the neural network are considered. With the help of a potential model obtained on the basis of machine learning, a simulation of phosphorene thermal stabilization in the LAMMPS package was performed.

Keywords: classical molecular dynamics modeling, interatomic interaction potential.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
2,5-ДИ-МЕ-ПИРАЗИН-ДИ-N-ОКСИД - ТРЕТИЧНЫЙ
БУТИЛОВЫЙ СПИРТ - УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ**

**С.И. Кулаковская, Т.С. Зюбина, А.С. Зюбин,
А.В. Куликов, Ю.А. Добровольский**

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, Черноголовка
kulsi@icp.ac.ru

Аннотация: определены энергии нековалентных взаимодействий между компонентами электрокаталитической системы 2,5-ди-Ме-пиразин-ди-N-оксид (Pyr_1)-tert-BuOH-УНТ (углеродные нанотрубки) в растворе 0,1 М Bu_4NClO_4 в ацетонитриле (MeCN) и энергии адсорбции их комплексов на поверхности УНТ с использованием кластерной модели, описывающей поверхность проводящих углеродных нанотрубок (10,10). Это позволило установить факторы, приводящие к увеличению каталитической эффективности процесса окисления tert-BuOH на УНТ электродах в сравнении с электродом из стеклоуглерода (СУ).

Ключевые слова: электрокатализ, углеродные наноматериалы, квантово-химическое моделирование.

Углеродные наноматериалы, одностенные (ОУНТ) и многостенные (МУНТ) нанотрубки, нанобумага и нановолокна являются привлекательными объектами, как для фундаментальных исследований, так и для их применения в электронных материалах, сенсорах и электрокатализе, поскольку они имеют высокоразвитую поверхность, высокую электронную проводимость и широкий диапазон используемого потенциала. ОУНТ и МУНТ, модифицированные органическими соединениями или оксидами металлов, интенсивно используются в электрокаталитических процессах [1, 2]. Электрокаталитические системы: ароматические ди-N-оксиды – СУ, - ОУНТ и МУНТ электроды могут рассматриваться, как альтернативные варианты каталитического окисления органических соединений, протекающего в отсутствие драгоценных металлов или их оксидов в качестве катализаторов и с использованием не содержащих металл электродов.

В работах [3, 4] было показано, что электрохимически генерируемые на GC и Pt-электродах в 0,1 М растворе LiClO_4 в MeCN катион-радикалы ароматических ди-N-оксидов: феназин-ди-N-оксида (PhenDNO, $E_{\text{ox}} = +1,23$ В), 2,3,5,6-тетра-Ме-пиразин-ди-N-оксида (Pyr_2 , $E_{\text{ox}} = +1,48$ В), 2,5-ди-Ме-пиразин-ди-N-оксида (Pyr_1 , $E_{\text{ox}} = +1,56$ В) и пиразин-ди-N-оксида (Pyr_0 , $E_{\text{ox}} = +1,63$ В) содержат в своей структуре активный кислород, активирующий С-Н связь субстратов: спиртов, эфиров и циклогексана. На основании электрохимических и квантово-химических исследований [3, 4] был предложен механизм $E_1C_1E_2C_2$ (где E_1 и E_2 – электродные, C_1 и C_2 – химические стадии процесса) суммарного двух электронного электрокаталитического окисления субстрата в комплексе с катион-радикалом ди-N-оксида с катализом на второй электродной стадии.

Высокие окислительно-восстановительные потенциалы электрохимически генерируемых катион-радикалов Pyr_0 и его замещенных Pyr_1 и Pyr_2 объясняют их реакционную способность к каталитическому окислению органических соединений с высокой энергией активации C-H связи (метанол, циклогексан). Однако повышение окислительно-восстановительных потенциалов пиразин-ди-N-оксидов сопровождается появлением необратимой химической реакции катион-радикалов с растворителем. В присутствии органического субстрата катион-радикалы пиразин-ди-N-оксидов вступают в две конкурирующие химические реакции: с органическим субстратом и необратимую химическую реакцию с MeCN. Существование конкурирующей реакции с растворителем снижает каталитическую эффективность окисления органического субстрата.

При использовании ОУНТ или МУНТ электродов вместо GC-электрода каталитическая эффективность окисления органических субстратов (циклогексанола, изопропанола и метанола) увеличивается в несколько раз [5-8]. В данной работе проведено квантово-химическое исследование электрокаталитической системы Pyr_1 -tert-BuOH-УНТ в растворе 0,1 М Bu_4NClO_4 в MeCN. Определены энергии нековалентных взаимодействий между компонентами электрокаталитической системы (Pyr_1 -tert-BuOH-УНТ) в комплексах: $\text{Me}_3\text{COH}^*\text{Me}_3\text{COH}$, $\text{Me}_3\text{COH}^*\text{MeCN}$, $\text{Pyr}_1^*\text{Me}_3\text{COH}$ и энергии адсорбции Me_3COH и комплексов $\text{Pyr}_1^*\text{Bu}_4\text{NClO}_4$, $\text{Pyr}_1^*\text{Me}_3\text{COH}$, $\text{Pyr}_1^*\text{MeCN}$ и $\text{Me}_3\text{COH}^*\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ на поверхности УНТ. Это позволило установить влияние нековалентных взаимодействий на увеличение каталитической эффективности процесса электрокаталитического окисления tert-BuOH на УНТ электродах.

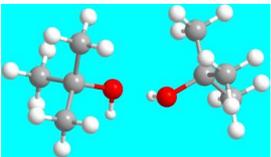
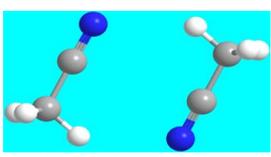
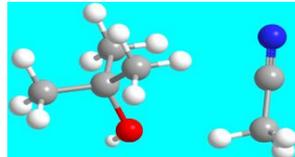
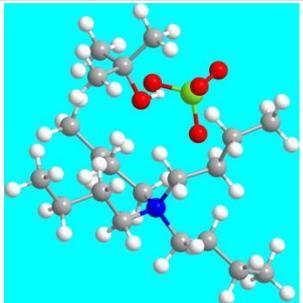
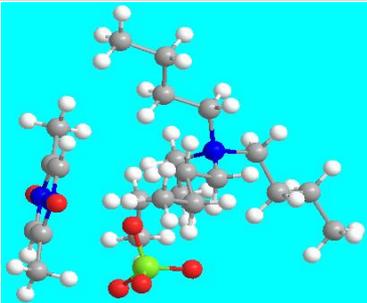
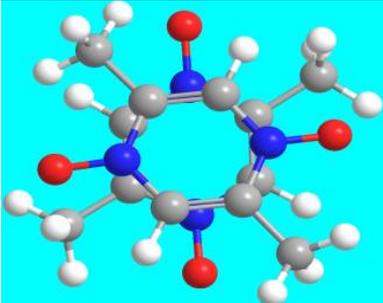
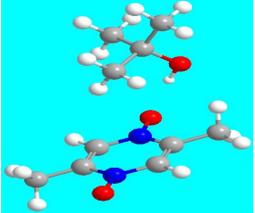
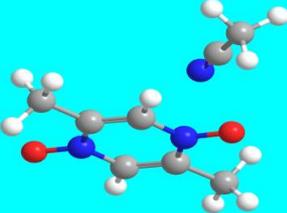
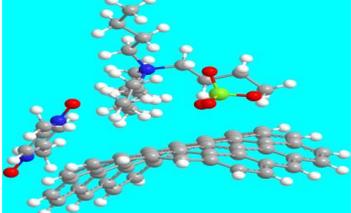
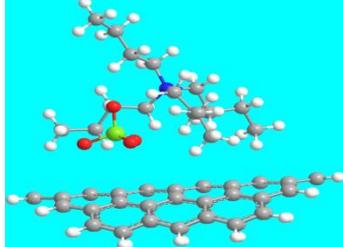
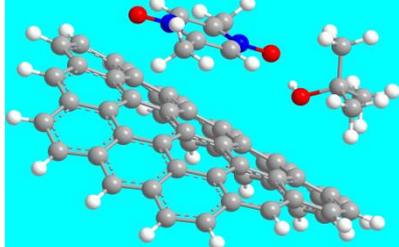
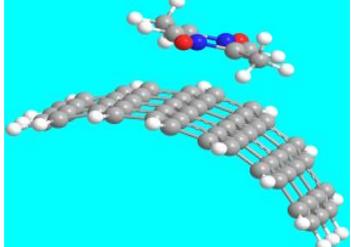
Для теоретических расчетов были выбраны (10,10) УНТ диаметром, равным среднему экспериментальному диаметру 1,36 нм. Адсорбцию компонентов каталитической системы tert-BuOH- Pyr_1 в растворе 0,1 М Bu_4NClO_4 в MeCN на поверхности нанотрубок и их взаимные взаимодействия моделировали с помощью гибридного функционала плотности ωB97XD [9-10] с учетом дисперсионных взаимодействий. В качестве базисов использовался 6-31G(d, p), и более сложные 6-311G(d, p) и aug-cc-pVTZ базисы.

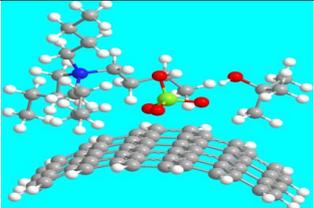
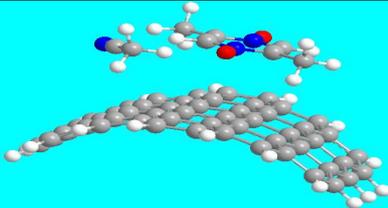
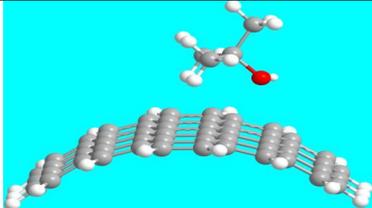
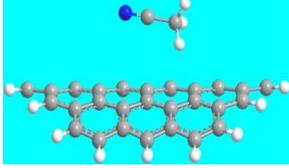
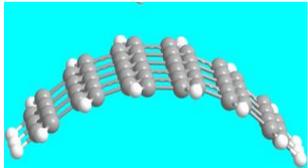
Нанотрубки (10,10) CNT оптимизировались с учетом периодических условий в рамках метода PBE/PAW [11, 12]. Расчеты проводились с помощью пакета программ Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [13-16]. Энергетический предел, определяющий полноту базиса, был принят равным 400 эВ. Полученные геометрические параметры в дальнейшем были использованы для построения кластера $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ в качестве модели поверхности УНТ, поскольку в нашей предыдущей работе [17] было показано, что он является подходящей моделью. Координаты атомов углерода в модельном кластере $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ взяты из оптимизированной структуры нанотрубок (в рамках PBE/PAW), оборванные граничные связи были закрыты атомами H. Оптимизация геометрии комбинированной системы (модель кластера с адсорбированными молекулами) проводилась при фиксированных координатах модельного кластера $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ (для сохранения формы поверхности). Положения атомов углерода и водорода в кластере фиксированы по отношению к полученным из свободных (10,10) УНТ и оптимизированы только положения адсорбированных молекул на уровне

ω B97XD/6-31G (d,p). После оптимизации энергетические значения уточнялись на уровне ω B97XD/6-311G(d,p) с учетом ошибки суперпозиции базисного набора (BSSE). Необходимо отметить, что тенденции в рядах одинаковы для всех рассмотренных подходов. Расчеты проводились в вычислительном центре ФИЦ ПХФ МЦ РАН с использованием пакета программ GAUSSIAN 09 [18].

Моделирование влияния растворителя (ацетонитрила) проводилось с помощью метода SCRF в рамках формализма интегральных уравнений в модели поляризуемого континуума (IEFPCM). Эти данные представлены в таблице и отмечены индексом «s». Однако такая модификация метода расчета существенно не меняет расчетные структурные и энергетические параметры и не приводит к качественным изменениям.

Структуры и энергии связи (E_b , ккал/моль) в комплексах. Уровни расчета SCF: ⁽¹⁾ ω B97XD//6-31G(d,p), ⁽²⁾ ω B97XD/aug-cc-pVTZ, ⁽³⁾ ω B97XD//6-31G(d,p)//6-311G(d,p), ⁽⁴⁾ ω B97XD/6-31G(d,p)//6-311G(d,p)(BSSE), s - учет сольватации методом SCRF

 <p>1. Me₃COH*Me₃COH -11.7⁽¹⁾, -10.1_s⁽¹⁾, -11.4⁽³⁾, -8.1⁽⁴⁾</p>	 <p>2. MeCN*MeCN -7.2⁽¹⁾, -6.3⁽²⁾, -7.2⁽³⁾, -6.4⁽⁴⁾</p>	 <p>3. Me₃COH*MeCN -7.0⁽¹⁾, -10.1_s⁽¹⁾, -6.8⁽³⁾, -5.4⁽⁴⁾</p>
 <p>4. Me₃COH*Bu₄NClO₄ -20.3⁽¹⁾, -13.7_s⁽¹⁾, -24.5⁽³⁾, -19.7⁽⁴⁾</p>	 <p>5. Pyr₁*Bu₄NClO₄ -17.3⁽¹⁾, -12.8_s⁽¹⁾, -19.0⁽³⁾, -14.1⁽⁴⁾</p>	 <p>6. Pyr₁*Pyr₁ -15.8⁽¹⁾, -12.9⁽²⁾, -19.31⁽³⁾, -13.97⁽⁴⁾</p>
 <p>7. Pyr₁*Me₃COH -13.4⁽¹⁾, -11.5_s⁽¹⁾, -13.7⁽³⁾, -10.3⁽⁴⁾</p>	 <p>8. Pyr₁*MeCN -8.6⁽¹⁾, -5.1_s⁽¹⁾, -6.9⁽²⁾, -8.6⁽³⁾, -6.9⁽⁴⁾</p>	 <p>9. Pyr₁*Bu₄NClO₄*CNT -28.8⁽¹⁾, -28.7⁽³⁾, -23.9⁽⁴⁾</p>
 <p>10. Bu₄NClO₄*CNT -21.5⁽¹⁾, -19.2_s⁽¹⁾, -22.9⁽³⁾, -18.9⁽⁴⁾</p>	 <p>11. Pyr₁*Me₃COH*CNT -20.69⁽¹⁾, -16.2_s⁽¹⁾, -21.3⁽³⁾, -16.1⁽⁴⁾</p>	 <p>12. Pyr₁*CNT -17.1⁽¹⁾, -16.1_s⁽¹⁾, -18.2⁽³⁾, -14.5⁽⁴⁾</p>

 <p>13. Me₃COH*Bu₄NClO₄*CNT -16.8⁽¹⁾, -17.1⁽³⁾, -13.7⁽⁴⁾</p>	 <p>14. Pyr₁*MeCN*CNT -13.6⁽¹⁾, -9.5⁽¹⁾, -14.0⁽³⁾, -11.9⁽⁴⁾</p>	 <p>15. Me₃COH*CNT -8.7⁽¹⁾, -7.8⁽¹⁾, -9.1⁽³⁾, -6.8⁽⁴⁾</p>
 <p>16. MeCN*CNT -6.3⁽¹⁾, -5.6⁽¹⁾, -6.8⁽³⁾, -5.9⁽⁴⁾</p>	 <p>17. CNT (C₅₄H₁₈)</p>	 <p>●-H, ●-C, ●-O, ●-N, ●-Cl</p>

Энергия связи нековалентных взаимодействий (E_b) определялись как разность $E_b = E_{A*B} - (E_A + E_B)$, где E_{A*B} – энергия кластера $A*B$, а E_A и E_B – энергии мономеров A и B , соответственно. Отрицательное значение E_b указывает на наличие связи в комплексе, а положительное – на ее отсутствие.

На основании расчета энергии нековалентных взаимодействий между компонентами электрокаталитической системы и энергии их адсорбции на поверхности УНТ установлено, что комплексы $\text{Pyr}_1*\text{Me}_3\text{COH}*\text{УНТ}$, адсорбированные на положительно заряженной поверхности УНТ электродов, участвуют в каталитическом окислении *tert*-BuOH. Концентрация каталитически активных комплексов на поверхности УНТ является преобладающей, так как их энергия адсорбции превышает энергии адсорбции комплексов $\text{Pyr}_1*\text{MeCN}*\text{УНТ}$ и $\text{MeCN}*\text{УНТ}$. Следовательно, концентрации последних будут незначительными, и протекание конкурирующей химической реакции катион-радикала Pyr_1 с MeCN на электродах из УНТ будет маловероятным. Эти факторы объясняют увеличение каталитической эффективности процесса на электродах из УНТ по сравнению с Cu -электродом и указывают на определяющее значение нековалентной функционализации УНТ электродов каталитически активными комплексами.

Работа проведена в соответствии с государственным заданием, номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5. Расчеты выполнены с использованием компьютерной базы Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН.

Литература

1. Zhu J., Holmen A., Chen D. Carbon nanomaterials in catalysis: proton affinity, chemical and electronic properties, and their catalytic consequences. *ChemCatChem*. 2013, 5, 378-401.
2. An H., Pan L., Cui H., Zhou D., Wang B., Zhai J., Li Q., Pan Y. Electrocatalytic performance of Pd nanoparticles supported on TiO_2 -MWCNTs for methanol, ethanol, and isopropanol in alkaline media. *J. Electroanal. Chem.* 2015, 741, 56–63.
3. Kulakovskaya S.I., Kulikov A.V., Berdnikov V.M., Ioffe N.T., Shestakov A.F. Electrochemical and EPR study of the C-H bond activation. Electrocatalytic oxidation with participation of radical cation of phenazine-di-N-oxide. *Electrochim. Acta*. 2002, 47, 4245-4254.

4. Kulakovskaya S.I., Kulikov A.V., Shestakov A.F. Electrochemical and EPR Studies of the Oxidation Mechanism of Pyrazine-di-N-oxides in the Presence of Methanol and its Deuterated Derivatives. *Russ. J. Electrochem.* 2012, 48, 1023-1036.
5. Kulakovskaya S.I., Kulikov A.V., Sviridova L.N., Stenina E.V. Electrochemical and Electron Paramagnetic Resonance Study of the Mechanism of Oxidation of Phenazine-di-N-oxide in the Presence of Isopropyl alcohol at Glassy Carbon and Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. *Electrochimica Acta* 2014, 146, 798–808, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.039>.
6. Kulakovskaya S.I., Kulikov A.V., Sviridova L.N., Stenina E.V. Electrochemical and electron paramagnetic resonance study of the mechanism of oxidation of 2,3,5,6-tetra-Me-pyrazine-di-N-oxide as a mediator of electrocatalytic oxidation of isopropyl alcohol at glassy carbon and single-walled carbon nanotube electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 2017, 795, 81–89, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.04.031>.
7. Kulakovskaya S.I., Kulikov A.V., Zyubina T.S., Zyubin A.S., Sviridova L.N., Stenina E.V., Ryabenko A.G., Zolotukhina E.V., Dobrovolskiy Y.A. Electrochemical and quantum chemical studies of peculiarities of 2,5-di-Me-pyrazine-di-N-oxide oxidation in the presence of methanol at single-walled and multi-walled carbon nanotube paper electrodes. *Energy Adv.* 2022, 1, 45–54, <https://doi.org/10.1039/d1ya00005e>.
8. Kulakovskaya S.I., Zyubina T.S., Zyubin A.S., Kulikov A.V., Ryabenko A.G., Zolotukhina E.V., Dobrovolskiy Y.A. Effect of non-covalent interactions in 2,5-di-Me-pyrazine-di-N-oxide - methanol – carbon nanotube electrocatalytic system. *J. Chin. Chem. Soc.* 2023; 70(3): 394-404. DOI: 10.1002/jccs.202200412.
9. Chai J.-D., Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 6615-6620, <https://doi.org/10.1039/b810189b>.
10. Chai J.-D., Head-Gordon M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 084106, <https://doi.org/10.1063/1.2834918>.
11. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
12. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 1992, 59, 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/physrevb.59.1758>.
13. Kresse G. and Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B.* 1993, 47, 558-561.
14. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B.* 1994, 49, 14251-14269, <https://doi.org/10.1103/physrevb.49.14251>.
15. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* 1996, 6, 15–50, [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
16. Kresse G., Furthmüller J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.* 1996, 54, 11169-11186, <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>
17. S.I. Kulakovskaya, A.V. Kulikov, T.S. Zyubina, A.S. Zyubin, D.V. Konev, L.N. Sviridova, E.V. Stenina, A.G. Ryabenko, E.V. Zolotukhina. Role of non-covalent interactions at the oxidation of 2,5-di-Me-pyrazine-di-N-oxide at glassy carbon, single-walled and multi-walled carbon nanotube paper electrodes, *Carbon Trends*, 4 (2021) 100057, P. 1- 16, <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100057>
18. Frisch M. J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 09, Revision B.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc.; 2010.

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF ELECTROCATALYTIC SYSTEMS: 2,5-DI-ME-PYRAZINE-DI-N-OXIDE - TERTIARY BUTYL ALCOHOL - CARBON NANOTUBES

**S.I. Kulakovskaya, T.S. Zyubina, A.S. Zyubin,
A.V. Kulikov, Yu.A. Dobrovolskiy**

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics
and Medicinal Chemistry of RAS, Chernogolovka

Abstract: the energies of noncovalent interactions between the components of the electrocatalytic system 2,5-di-Me-pyrazine-di-N-oxide (Pyr₁)-tert-BuOH-carbon nanotubes (CNTs) in 0.1 M Bu₄NClO₄ solution in acetonitrile (MeCN) and the adsorption energies of their complexes on the surface of CNTs using a cluster model describing the surface of conducting carbon nanotubes (10,10) were determined. This made it possible to establish the factors leading to an increase in the catalytic efficiency of the tert-BuOH oxidation process on CNTs electrodes in comparison with glassy carbon (GC) electrode.

Keywords: electrocatalysis, carbon nanomaterials, quantum chemical modeling.

О ВЫБОРЕ ОПТИМАЛЬНОГО ПУТИ КОНТРОЛЯ РАБОТОСПОСОБНОСТИ СЛОЖНОЙ СИСТЕМЫ

В.А. Полев, Н.А. Лимонов

Военный учебно-научный центр военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж
polevvladislav@rambler.ru

Аннотация: в статье рассмотрена математическая модель, позволяющая применять методы теории вероятностей для поиска оптимальной стратегии диагностирования сложной технической системы. Построение программ поиска отказов выполнено в предположении, что возможны произвольные комбинации отказавших элементов.

Ключевые слова: математическое моделирование, оптимальная стратегия, объект контроля, диагностирование, методы теории вероятностей.

В настоящее время в различных отраслях промышленности, на транспорте, в связи и военной технике широкое применение находят автоматизированные системы диагностирования радиоэлектронных устройств.

При решении конкретных прикладных задач диагностики неисправностей необходима адаптация разработанных общих теоретических положений с учетом конкретной отраслевой специфики решаемых задач и конкретных критериев и ограничений. На начальном этапе проведения диагноза технического состояния сложных систем широкое распространение получили допусковые способы. Они характеризуются тем, что заключение о техническом состоянии объекта диагностирования делается по результатам оценки значений сигналов в контрольных точках, которые могут принимать два значения: «в норме» – «не в норме». Это дает основание использовать для описания таких объектов математические модели с описанием в виде графов причинно-следственных связей, а для их анализа – различные логические методы [1].

Любая радиоэлектронная система, являющаяся объектом контроля, для технической диагностики ее состояния может быть разбита на функциональные элементы большей или меньшей сложности [2]. Пусть функционально-логическая модель представлена совокупностью из n блоков, составляющих множество Ω . Каждый элемент находится в одном из двух возможных состояний: работоспособности (годен) или отказа (не годен). Заданы априорные независимые вероятности выхода из строя каждого элемента q_j , $j = 1, \dots, n$; из них составляем матрицу Q . Проверка объекта контроля производится последовательным применением некоторых тестов t_i , $i = 1, \dots, m$. Составляем матрицу тестов $T = (t_i)$, где t_i – тест, проверяющий работоспособность подмножества элементов Ω_i , $i = 1, \dots, m$. Предполагается, что этих тестов достаточно для выявления любого отказа при условии последовательной замены отказавших элементов годными по мере их обнаружения. Каждому тесту поставим в соответствие

некоторое число τ_i , характеризующее затраты на применение соответствующего теста. Сформируем из этих чисел вектор-столбец $\vec{\tau} = \{\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_m\}$.

Тогда применение каждого теста t_i для его поиска можно рассматривать как разбиение множества Ω на два подмножества Ω_i и $\bar{\Omega}_i$, причем результатом применения t_i однозначно определяется принадлежность отказавшего элемента одному из этих подмножеств при исходах: «годен» – подмножеству $\bar{\Omega}_i$, «не годен» – подмножеству Ω_i .

Определим стратегию диагностирования объекта контроля как условный порядок применения тестов t_1, \dots, t_v в порядке их написания, где каждый следующий тест применяется при исходе предыдущего «годен»:

$$\sigma(\Omega) = \{t_i, \dots, t_v\}. \quad (1)$$

При исходе любого теста «не годен» (предположим t_i) процесс переходит на частичную стратегию $\sigma(\Omega_i)$ для поиска отказа в подмножестве элементов Ω_i , если здесь обнаружен отказ. Следовательно, стратегия $\sigma(\Omega)$ определяет аналитическую форму записи программы диагностирования объекта контроля. Затраты, соответствующие стратегии поиска отказа вида (1), являются случайной величиной, значения которой зависят от номера отказавшего элемента. Поиск оптимальной стратегии $\sigma^*(\Omega)$ предполагает, что справедливо:

$$M[\sigma^*(\Omega)] = \min_{\sigma(\Omega)} M[\sigma(\Omega)], \quad (2)$$

где $M[\sigma(\Omega)]$ – математическое ожидание случайной величины $\sigma(\Omega)$.

Пусть ξ – случайная величина, представляющая собой суммарные затраты на проведение контроля и восстановление объекта контроля в соответствии со стратегией $\sigma(\Omega)$. Возможные значения x этой случайной величины находим, предполагая, что к моменту контроля отказали только элементы, принадлежащие Ω_1 . Тогда после применения теста t_1 и стратегии $\sigma(\Omega_1)$, получаем:

$$x_1 = \tau_1 + M[\sigma(\Omega_1)] + \tau_0. \quad (3)$$

Если отказавшие элементы входят в подмножество Ω_2 , то суммарные затраты x_2 зависят от отказа элементов подмножества Ω_1 . В случае, когда все элементы этого подмножества были годными:

$$x'_2 = \tau_1 + \tau_2 + M[\sigma(\Omega_2)] + \tau_0. \quad (4)$$

Но в случае, когда в подмножестве Ω_1 содержались отказавшие элементы, следовательно, были заменены на первом шаге, то получаем:

$$x''_2 = \tau_1 + \tau_2 + M[\sigma(\Omega_1)] + M[\sigma(\Omega_2)] + 2\tau_0. \quad (5)$$

А так как отказы в подмножестве Ω_i возникают с вероятностью, определяемой по формуле вида (6):

$$\tilde{q}_i = 1 - \prod_{j \in \Omega_i} (1 - q_j), \quad (6)$$

то среднее значение x_2 определяем в соответствии с формулой вида (7):

$$\bar{x}_2 = \tau_1 + \tau_2 + \tau_0 + M[\sigma(\Omega_2)] + \tilde{q}_1 \{M[\sigma(\Omega_1)] + \tau_0\}. \quad (7)$$

По такому же принципу можно определить средние суммарные затраты, связанные с восстановлением любого подмножества Ω_i по стратегии $\sigma(\Omega_i)$. Поэтому средние затраты, соответствующие конкретной стратегии $\sigma(\Omega)$, можно вычислить рекуррентным образом, начиная с одноэлементных подмножеств, восстановление которых не связано с дальнейшим поиском отказов. Применение любого теста программы для восстановления объекта контроля можно рассматривать как последовательное разбиение множества Ω , продолжающееся до одноэлементных подмножеств. Вычисление нижних границ затрат, связанных с реализациями конкретных стратегий, позволяет отсеивать неперспективные варианты условно-оптимальных стратегий до их построения. Схематично этот процесс можно описать графом. В современных системах радиоэлектронной аппаратуры не всегда имеется возможность проведения общей проверки работоспособности применением одного теста, обычно выполняют контроль целого ряда параметров с применением ряда тестов. Постановку такой задачи можно свести к рассматриваемой: поиск отказавших элементов с последовательной заменой при известном факте отказа по крайней мере одного элемента. Для этого искусственно введем в объект контроля фиктивный $(n + 1)$ -й элемент, отказ которого соответствовал бы работоспособному состоянию всех элементов.

Рассмотрим объект контроля, состоящий из пяти элементов с матрицей T и вектором-столбцом затрат $\vec{t} = \{6, 7, 5, 6, 2, 3, 5, 4, 1, 3\}$, которые численно представлены в таблице.

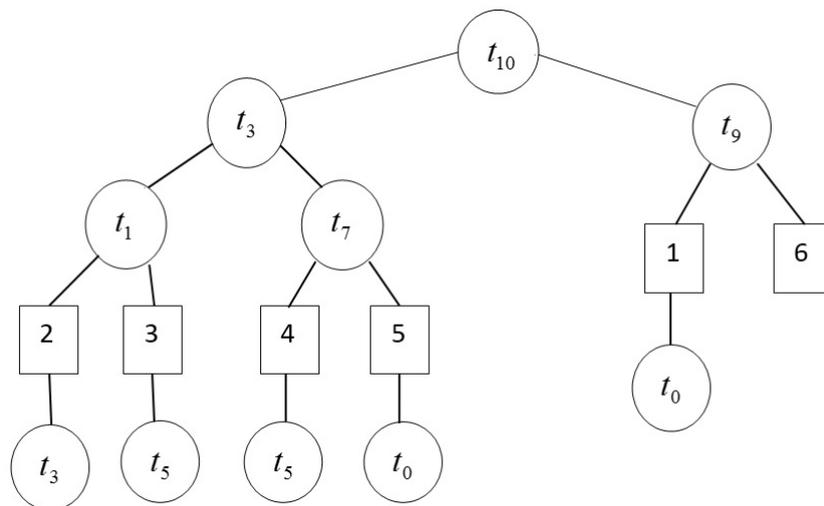
Обозначим (для каждого $j = 1, \dots, n$): q_j – вероятности состояний объекта контроля для события, когда отказал один из элементов с номером j , а остальные элементы работоспособны. Используем для расчетов следующие значения: $q_1 = 0,05$; $q_2 = 0,08$; $q_3 = 0,12$; $q_4 = 0,1$; $q_5 = 0,15$; $n = 5$. Возможность общей проверки не предусмотрена, поэтому в объект контроля добавляем фиктивный шестой элемент и дополняем матрицу T нулевой строкой, состоящей из единиц, и шестым столбцом из нулей (за исключением $t_{0,6} = 1$). Вычисляем

$$q_6 = \prod_{j=1}^5 (1 - q_j) = 0,58.$$

Реализовав рекурсивные вычисления нижних границ затрат и связанных с ними условно-оптимальных стратегий, получаем перспективные варианты стратегий: 1) $\sigma_1^* = [t_1, t_9]$; $M(\sigma_1^*) = 10,3$; 2) $\sigma_2^* = [t_3, t_9]$; $M(\sigma_2^*) = 9,7$; 3) $\sigma_3^* = [t_{10}, t_9]$; $M(\sigma_3^*) = 9,44$. Выбираем минимальные затраты и получаем, что оптимальная стратегия $\sigma^* = \sigma_3^* = [t_{10}, t_9]$ и $M(\sigma^*) = 9,44$. Завершаем анализ построением графа (см. рисунок).

Допустимые тесты и затраты на их реализацию

t_i	Ω						τ_i
	1	2	3	4	5	6	
t_0	1	1	1	1	1	1	0
t_1	0	1	0	0	0	0	6
t_2	0	0	1	0	0	0	7
t_3	0	1	1	0	0	0	5
t_4	1	1	1	0	0	0	6
t_5	0	0	1	1	1	0	2
t_6	1	0	1	0	1	0	3
t_7	0	1	1	1	0	0	5
t_8	1	1	1	1	0	0	4
t_9	1	0	1	1	1	0	1
t_{10}	0	1	1	1	1	0	3



Оптимальная программа поиска отказов с последовательным восстановлением отказавших элементов

При описании программ контроля ориентированными графами возможность отказа нескольких элементов означает, что обход графа для реализации процесса восстановления должен производиться по специальному правилу. До достижения висячей вершины выбор теста для применения его на следующем шаге производится так же, как и в случае одного отказавшего элемента, учитывая, что левые ветви графа соответствуют исходам «не годен», а правые – «годен». Цифры в квадратах обозначают номера элементов, отказ которых обнаруживается при соответствующем сочетании исходов предшествующих тестов. А после обнаружения и замены отказавшего элемента применением следующего теста (висячая вершина) производится контроль работоспособности подмножества, включающего непроверенные элементы. При исходе этого теста

«не годен» применяются тесты правой ветви потомков ближайшего предшественника висячей вершины, исход которого был «не годен».

Квадраты с номерами отказавших элементов введены в граф искусственно, поэтому они не являются его вершинами. При исходе «годен» применяются тесты правой ветви потомков предпоследнего относительно висячей вершины теста с исходом «не годен». В случае отсутствия такого теста восстановление заканчивается.

Выполним анализ выбора оптимального пути контроля с восстановлением согласно программе поиска отказов, представленной на рисунке:

1) предположим, что отказали элементы 1 и 3, тогда последовательность действий $t_{10}^{[0]}, t_3^{[0]}, t_1^{[1]}, \{3\}, t_5^{[1]}, t_9^{[0]}, \{1\}$ приведет к обнаружению и замене сначала элемента 3, а потом элемента 1. Здесь использовано обозначение для верхних индексов: [1] – исход соответствующего теста «годен», [0] – исход соответствующего теста «не годен». Символ $\{k\}$ обозначает замену элемента с номером k ;

2) если допустим, что отказали элементы 2, 3, 5, тогда другой порядок применения тестов и замены отказавших элементов приведет к восстановлению системы $t_{10}^{[0]}, t_3^{[0]}, t_1^{[0]}, \{2\}, t_3^{[0]}, \{3\}, t_5^{[0]}, t_7^{[1]}, \{5\}, t_9^{[1]}$.

Таким образом, рассмотрена задача построения оптимальных условных программ поиска отказов в предположении, что к моменту контроля в системе радиоэлектронной аппаратуры возможны произвольные комбинации отказавших элементов.

Литература

1. Сушкин В.В., Дубов А.В., Капранов А.П. Обзор современных средств автоматизации поиска неисправностей в электронных устройствах // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2010, № 2.

2. www.mai.ru/science/trudy/ Закиров Р.Г. Прогнозирование технического состояния бортового радиоэлектронного оборудования / Труды МАИ. Выпуск № 85.

ON CHOOSING THE OPTIMAL WAY TO CONTROL THE OPERABILITY OF A COMPLEX SYSTEM

V.A. Polev, N.A. Limonov

The Military Training-Scientific Centre of the Air Forces “Professor N.E. Zhukovskiy and Yu.A. Gagarin Air Forces Academy”, Voronezh

Abstract: the article considers a mathematical model that allows applying the methods of probability theory to find the optimal strategy for diagnosing a complex system. The construction of fault-finding programs is carried out under the assumption that arbitrary combinations of failed elements are possible.

Keywords: mathematical modeling, optimal strategy, object of control, diagnostic process, methods of the theory of probability.

ОЦЕНКА МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ СПИРОПИРАНОВ

А.Д. Пугачев¹, В.В. Ткачев², Г.В. Шилов², И.В. Ожогин¹, А.С. Козленко¹,
В.С. Дмитриев¹, С.М. Алдошин²

¹НИИ физической и органической химии Южного федерального
университета, Ростов-на-Дону
apugachev@sfedu.ru

²Федеральный исследовательский центр Проблем химической физики
и медицинской химии РАН, Черноголовка

Аннотация: работа посвящена детальному изучению структурных особенностей спиропиранов ряда 1,3-бензоксазин-4-она с различными заместителями в 6'-положении 2*H*-хроменового фрагмента с помощью рентгеноструктурного анализа. Межмолекулярные и межатомные взаимодействия в кристаллах соединений изучались с помощью программного пакета CrystalExplorer 21.5.

Ключевые слова: спиропиран, 1,3-бензоксазин, CrystalExplorer, рентгеноструктурный анализ.

Спиропираны являются органическими молекулярными переключателями, способными реагировать на ряд внешних стимулов и проявлять фото-, термо-, ионо-, ацидо-, механо- и электрохромные свойства [1]. Помимо «мультиотзывчивости», такие соединения интересны резким изменением ряда свойств при индуцированной трансформации спироциклического изомера (СП) в меропианиновую (МП) форму (или наоборот) [2]. Особый интерес представляют соединения, способные к подобным трансформациям в кристаллической фазе [3]. Для оценки возможности протекания таких изменений молекулярной структуры в кристалле необходимо детальное изучение межатомных взаимодействий и полостей. Подобный анализ можно провести путем исследования монокристаллов соединений методом РСА с последующей визуализацией результатов в программных пакетах Mercury [4] и CrystalExplorer [5].

В данной работе нами были получены и исследованы спиропираны ряда бензоксазин-4-она **1** – **3**. Рентгеноструктурное исследование соединений выполнено на автоматическом дифрактометре XCalibur фирмы Agilent с координатным CCD детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England). Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведено с использованием специализированного программного пакета CrysAlis PRO [6]. Рентгенодифракционные данные были получены при температуре образца 100.0(1) К с использованием Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å) излучения. Структура решена прямыми методами. Полноматричное уточнение позиций и тепловых параметров неводородных атомов выполнялось изотропно, а затем анизотропно по МНК. CIF-файлы депонированы в CCDC под номерами 2216810, 2216811, 2216812 и могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Все вычисления проведены по ком-

плексу программ SHELXTL [7]. Полученная структура соединений приводится на рис. 1.

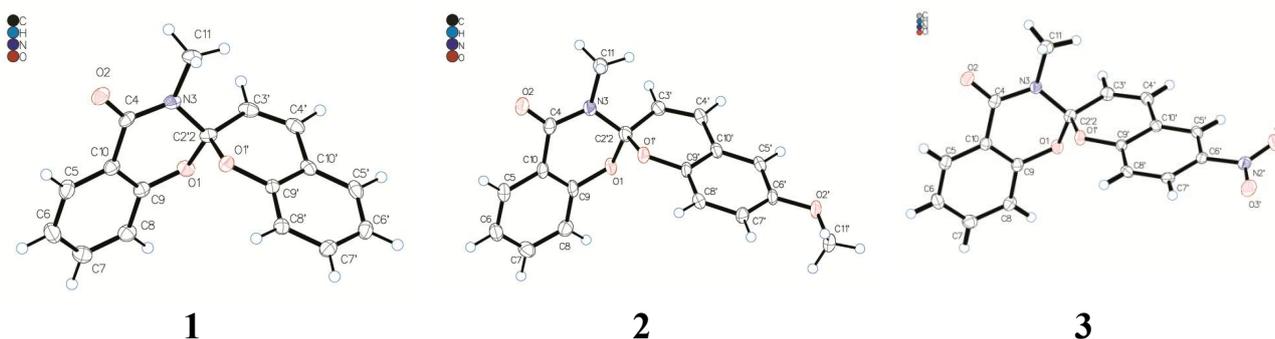


Рис. 1. ORTEP-диаграммы соединений **1** – **3** по результатам PCA

На рис. 2-4 показаны поверхности Хиршфельда (ПХ) с различными характеристиками, полученными для соединений **1**–**3**. ПХ, построенные по показателю формы, используются для проверки наличия π ... π -стекинг-взаимодействия в кристаллической упаковке. Последовательные красные и синие треугольные области на ПХ указывают на наличие π ... π -стекинг-взаимодействия. На ПХ отсутствуют последовательные участки треугольной формы, что указывает на отсутствие выраженного π ... π -стекинг-взаимодействия в кристаллической упаковке соединений **1** и **2** (рис. 2(b), 3(b)). На изогнутости ПХ отсутствуют большие плоские участки (рис. 2(c) и 3(c)), обведенные синим цветом, что также указывает на отсутствие π ... π -взаимодействия между молекулами в кристаллах соединений **1** и **2**. Эти результаты согласуются с низкими значениями коэффициента коротких контактов C_{xy} и коэффициента обогащения E_{xy} для C...C, полученными посредством анализа 2D-графиков отпечатков пальцев (см. таблицу). Однако можно отметить наличие последовательных красных и синих треугольных участков на ПХ соединения **3**, а также большой плоской площади в области атомов 2*H*-хроменового фрагмента C(5') – C(7') (рис. 4(b) и 4(c)). На наличие π ... π -стекинг-взаимодействия дополнительно указывает значение коэффициента обогащения E_{xy} (1.11) для контактов C...C (таблица). Расстояния между этими атомами C(6')...C(6') и C(5')...C(7') составляют 3.414 и 3.477 Å соответственно. Так, в кристаллической упаковке соединения **3** с электроноакцепторным нитрозаместителем обнаружено параллельно-смещенное π ... π -стекинг-взаимодействие.

Таким образом, введение электроноакцепторного заместителя в 2*H*-хроменовый фрагмент приводит к стабилизации π ... π -стекинг-взаимодействия между молекулами в кристаллическом состоянии. Подобное влияние заместителя на такие взаимодействия отмечалось и для других соединений [8].

Коэффициент насыщения E_{xy} пары элементов (X, Y) определяется как отношение доли реальных контактов C_{xy} в кристалле к теоретической доле случайных контактов. Ожидается, что коэффициент обогащения обычно будет больше единицы для пар элементов, которые имеют высокую склонность к об-

разованию контактов в кристаллах, в то время как пары, которые стремятся избегать контактов друг с другом, должны давать значение E_{xy} ниже единицы. Анализ 2D-отпечатков пальцев показал, что в кристаллах доминируют взаимодействия Н...Н (44.5, 40.2 и 32.7 %), О...Н (19.8, 25.3 и 31.4 %) и С...Н (31.2, 32.7 и 20.0 %). Этот факт указывает на преобладание Ван-дер-Ваальсовых

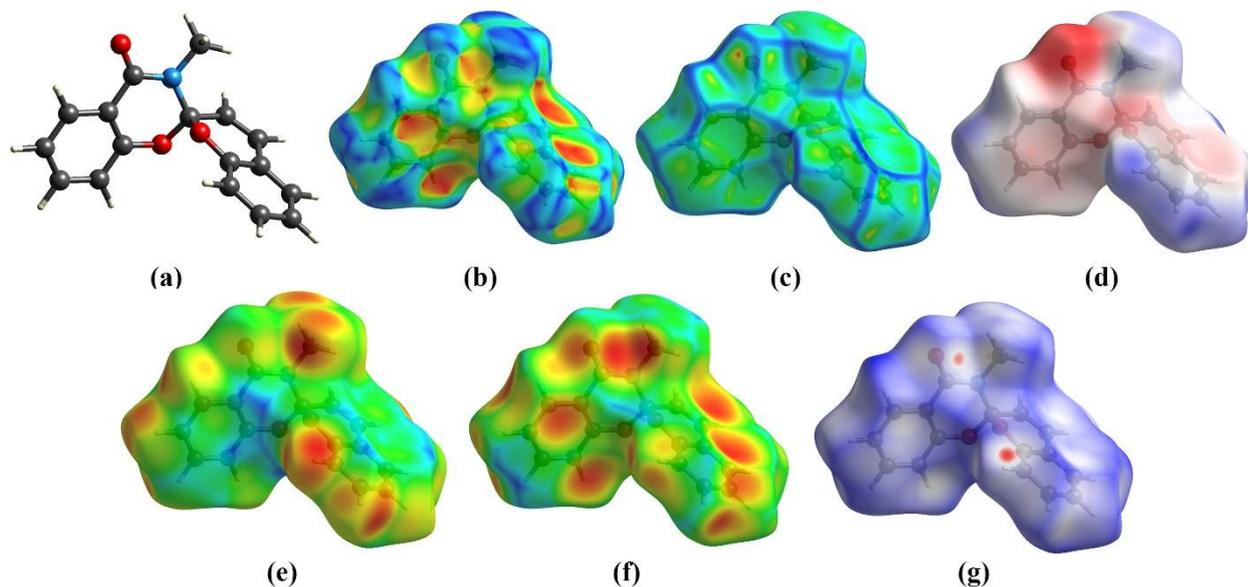


Рис. 2. Структура (a) и ПХ соединения 1 с нанесенными: (b) Индексом формы (мин. -1 а.е., макс. 1 а.е.), (c) Изогнутостью (мин. -4 а.е., макс. 0.4 а.е.), (d) Электростатическим потенциалом (мин. -0.0888 а.е., макс. 0.0579 а.е.), (e) d_i (мин. 1.0718 а.е., макс. 2.5005 а.е.), (f) d_e (мин. 1.0745 а.е., макс. 2.5208 а.е.), (g) d_{norm} (мин. -0.1113 а.е., макс. 1.1969 а.е.)

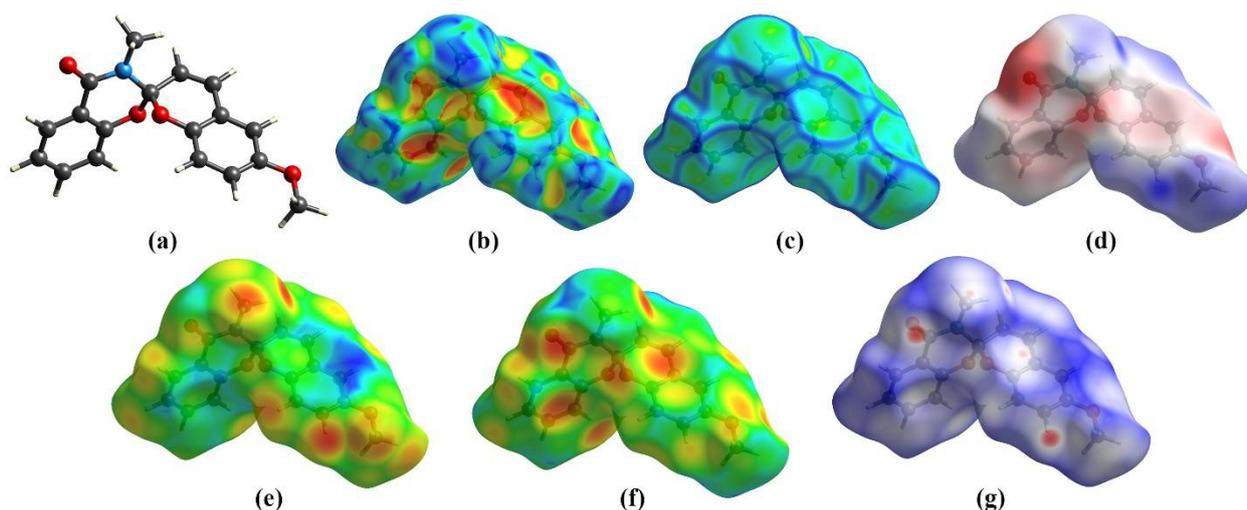


Рис. 3. Структура (a) и ПХ соединения 2 с нанесенными: (b) Индексом формы (мин. -1 а.е., макс. 1 а.е.), (c) Изогнутостью (мин. -4 а.е., макс. 0.4 а.е.), (d) Электростатическим потенциалом (мин. -0.0927 а.е., макс. 0.0620 а.е.), (e) d_i (мин. 0.9839 а.е., макс. 2.5398 а.е.), (f) d_e (мин. 0.9840 а.е., макс. 2.5862 а.е.), (g) d_{norm} (мин. -0.2251 а.е., макс. 1.1612 а.е.)

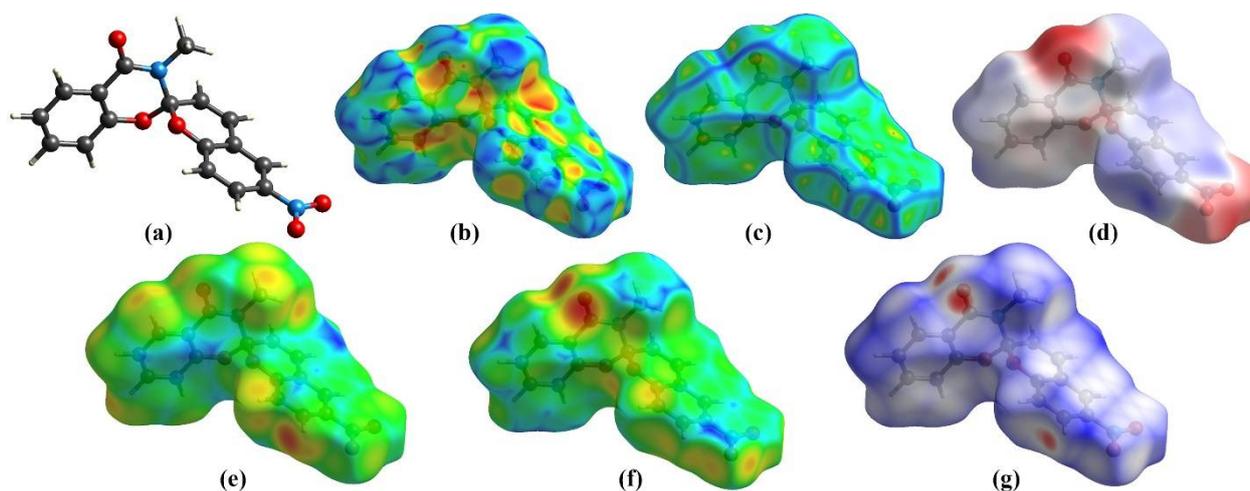


Рис. 4. Структура (а) и ПХ соединения **3** с нанесенными: (b) Индексом формы (мин. -1 а.е., макс. 1 а.е.), (c) Изогнутостью (мин. -4 а.е., макс. 0.4 а.е.), (d) Электростатическим потенциалом (мин. -0.0913 а.е., макс. 0.0896 а.е.), (e) d_i (мин. 0.9350 а.е., макс. 2.4126 а.е.), (f) d_e (мин. 0.9360 а.е., макс. 2.3769 а.е.), (g) d_{norm} (мин. -0.2994 а.е., макс. 1.0869 а.е.)

Доля укороченных взаимных контактов C_{xy} между химическими элементами в кристаллах **1–3** и их степень насыщения E_{xy}

Контакт	1	2	3
	$C_{xy} (E_{xy})$	$C_{xy} (E_{xy})$	$C_{xy} (E_{xy})$
O...O	0 (0)	0 (0)	0.022 (0.48)
O...N	0 (0)	0 (0)	0.009 (1.05)
O...C	0.012 (0.31)	0.003 (0.07)	0.061 (0.79)
O...H	0.198 (1.34)	0.253 (1.42)	0.314 (1.25)
N...N	0 (0)	0 (0)	0.001 (2.5)
N...C	0.009 (3.23)	0.009 (4.01)	0.027 (3.75)
N...H	0.006 (0.57)	0.004 (0.44)	0.002 (0.09)
C...C	0.019 (0.55)	0.003 (0.11)	0.036 (1.11)
C...H	0.312 (1.20)	0.327 (1.37)	0.200 (0.95)
H...H	0.445 (0.90)	0.402 (0.83)	0.327 (0.96)

взаимодействий в кристаллах соединений **1** и **2**, а также наличие водородных связей во всех случаях. Укороченные контакты типа C...H могут указывать на наличие слабых неклассических межмолекулярных водородных связей, где акцептором выступает атом углерода π -системы. В таблице также приведены значения степени обогащения E_{xy} . Важно отметить, что взаимодействия C...H энергетически менее выгодны в случае соединения **3** ($E_{xy} = 0,95$), а в остальных случаях – наоборот. При переходе от незамещенного производного **1** (19.8 %) к соединениям с электронодонорными (**2**, 25.3 %) и электроноакцепторными (**3**, 31.4 %) заместителями также увеличивается доля укороченных контактов O...H. Контакты N...C энергетически выгодны во всех кристаллах (коэффициент

насыщения 3.23 – 4.01). В кристаллической решетке соединения **3** обнаружен даже укороченный контакт между атомами N(2')...C(4) (3.220 Å).

Что касается кристаллических полостей, то наименьший их процент обнаружен у кристаллов соединения **3** (8.36 %). Этого и следовало ожидать из-за наличия в этом кристалле более коротких контактов и $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий. Кристалл **1** характеризуется наиболее рыхлой упаковкой. Процент полостей в элементарной ячейке этого кристалла составил 9.39 %, что на 1.03 % больше, чем в кристалле соединения **3**. Молекулы соединения **2** расположены в кристалле более тесно, вероятно, из-за большого количества водородных связей (9.00 %).

Таким образом, плотность упаковки молекул в кристалле возрастает в ряду: незамещенное производное **1** < метоксизамещенное производное **2** < нитрозамещенное производное **3**. Это связано с увеличением числа межмолекулярных взаимодействий в кристалле при введении заместителей. Важно, что в случае соединения **3** с электроноакцепторной нитрогруппой обнаружено параллельно-смещенное $\pi\cdots\pi$ -стекинг-взаимодействие. Эта отличительная особенность может быть причиной того, что укладка молекул реализуется по типу «елочка» в отличие от кристаллов соединений **1** и **2**, для которых характерна укладка молекул в слои. Однако, все эти кристаллы имеют довольно плотную упаковку для протекания изомеризационных превращений, т.к. это возможно для кристаллов с процентным содержанием полостей в кристалле более 12 %, а также с небольшим количеством водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (Южный федеральный университет, регистрационный номер FENW-2023-0020). Рентгеноструктурное исследование выполнено в соответствии с государственным заданием, государственная регистрация № АААА-А19-119092390076-7.

Литература

1. Pugachev A.D., Mukhanov E.L., Ozhogin I.V., Kozlenko A.S., Metelitsa A.V., Lukyanov B.S. Isomerization and changes of the properties of spiropyran by mechanical stress: advances and outlook. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2021, 57(2), 122–130. <https://doi.org/10.1007/s10593-021-02881-y>.
2. H. Bouas-Laurent, H. Dürr. Organic photochromism (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2001, 73, 639–65. <https://doi.org/10.1351/pac200173040639>
3. Z. Wu, Q. Wang, P. Li, B. Fang, M. Yin. Photochromism of neutral spiropyran in the crystalline state at room temperature. *J. Mater. Chem. C* 2021, 9, 6290–6296; <https://doi.org/10.1039/D1TC00974E>
4. C.F. Macrae, I. Sovago, S.J. Cottrell, P.T.A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G.P. Shields, J.S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Cryst.* 2020, 53, 226–235. <https://doi.org/10.1107/S1600576719014092>
5. P.R. Spackman, M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, D. Jayatilaka, M.A. Spackman. CrystalExplorer: A program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *J. Appl. Cryst.* 2021, 54, 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>

6.. CrysAlis PRO version 171.35.19, Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, 2011.

7. SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.

8. L.J. Riwar, N. Trapp, B. Kuhn, F. Diederich. Substituent Effects in Parallel Displaced π - π Stacking Interactions: Distance Matters. *Angew. Chemie – Int. Ed.* 2017, 56(37), 11252–11257. <https://doi.org/10.1002/anie.201703744>

ASSESSMENT OF INTERATOMIC INTERACTIONS IN SPIROPYRANE CRYSTALS

**A.D. Pugachev¹, V.V. Tkachev², G.V. Shilov², I.V. Ozhogin¹, A.S. Kozlenko¹,
V.S. Dmitriev¹, S.M. Aldoshin²**

¹ Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don

² Federal Research Center of Problems of Chemical Physics
and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka

Abstract: the study is devoted to a detailed study of the structural features of spiropyrans of the 1,3-benzoxazin-4-one series with various substituents in the 6'-position of the 2*H*-chromene fragment using X-ray diffraction analysis. Intermolecular and interatomic interactions in crystals of compounds were studied using the CrystalExplorer 21.5 software package.

Keywords: spiropyrans, 1,3-benzoxazine, CrystalExplorer, SCXRD.

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МЕТОДАМИ СЕТЕВОГО ПЛАНИРОВАНИЯ И УПРАВЛЕНИЯ

М.Г. Рочева, Д.А. Фомин

Ухтинский государственный технический университет
mgrocheva@ugtu.net

Аннотация: работа посвящена автоматизации процесса оптимизации различных технологических проектов нефтегазовой отрасли методом сетевого планирования на языке программирования Python. Раскрыты основные теоретические факты теории сетевого планирования и управления. Написана программа по оптимизации проекта на языке Python, продемонстрирована ее работа на конкретном технологическом процессе нефтегазовой отрасли, отмечена ее эффективность и актуальность.

Ключевые слова: оптимизация, сетевое планирование, технологический процесс, программирование.

Сетевое планирование и управление (СПУ) представляет собой систему прикладных методов, посредством которых реализуется планирование и управление различными проектами. Проект – это комплекс работ, направленных на создание нового или обновленного продукта (или услуги). Для любого проекта характерно наличие списка слагающих его операций, цели и задач, сроков выполнения и т.д. Методы СПУ позволяют распределить различные работы одного проекта во времени, оптимизировать его и представить графически.

Сфера применения методов сетевого планирования и управления достаточно широка: от небольших комплексов работ до масштабных проектов. Например, строительство новых объектов инфраструктуры, ремонт и отладка функционирующих производственных комплексов и сетей, проведение крупных научных исследований и т.д. Применение методов СПУ позволяет грамотно перераспределять резервы времени, ресурсы (материальные, трудовые, денежные), оптимизировать сроки выполнения работ.

Существуют различные методы СПУ. В основе одних методов лежат детерминированные сетевые модели, других – вероятностные. В детерминированных моделях последовательность и продолжительность работ заданы однозначно. Данная статья посвящена демонстрации применения детерминированных сетевых методов в нефтегазовой отрасли. А именно, диаграммы Ганта и метода критического пути.

Математической основой таких методов СПУ является запись последовательности работ в виде взвешенного графа (сетевой график), а так же специальная группа расчетных методов. На рис. 1 изображены основные компоненты сетевого графика [2].

Путь – это любая последовательность работ в сети. Длина пути равна сумме длин составляющих его работ. Критическим называется путь, длина которого максимальна.

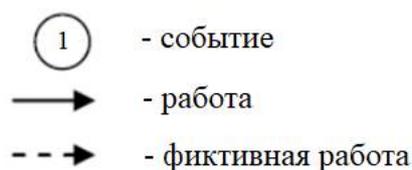


Рис. 1. Основные элементы сетевой модели

Необходимыми компонентами для составления сетевого графика являются: перечень операций с указанием их продолжительности, сведения о взаимозависимости операций, количество трудящихся, занятых на каждой операции. При построении сетевого графика необходимо соблюдать ряд специальных правил [2, стр. 9].

Все технологические процессы нефтегазовой отрасли (добыча, транспортировка, переработка, применение и т.д.) состоят из конечного числа этапов, требуют определенного количества ресурсов (материальных, трудовых, финансовых и др.) и затрат времени. Среди проектов нефтегазовой отрасли, подлежащих оптимизации, можно выделить: строительство магистрального трубопровода, возведение нового объекта инфраструктуры (НПС, НПЗ, КС, БУ и др.), ремонт участка нефтепровода и др. Отдельные виды работ (этапы проекта) внутри одного проекта могут осуществляться параллельно, другие же строго после завершения некоторых из них. Каждый этап требует привлечения рабочей силы, техники и материалов, денежного обеспечения и др. В данной ситуации актуальна задача оптимизации, целью которой является минимизация продолжительности всего проекта с учетом всех затрат.

К основным этапам оптимизации относятся:

- 1) составление перечня работ в виде таблицы с указанием времени осуществления операций и взаимосвязи между ними;
- 2) построение сетевого графика на основе перечня работ;
- 3) расчет временных параметров сетевого графика;
- 4) анализ сетевого графика, определение коэффициентов напряженности работ не критической зоны;
- 5) оптимизация сетевого графика (рассматриваются возможности сокращения сроков выполнения проекта);
- 6) построение диаграммы Ганта.

Рассмотрим применение методов СПУ к задаче оптимизации процесса возведения буровой установки. Но отметим, что применять данные математические алгоритмы можно для любого технологического процесса как нефтегазовой, так и любой другой отрасли хозяйства. Приведем поэтапное решение поставленной задачи.

На первом этапе составляется перечень работ с указанием их взаимосвязи и продолжительности (табл. 1), присваиваются рабочие имена всем входящим в проект работам.

На втором этапе происходит построение сетевого графика (рис. 2). В скобках указана продолжительность операций.

Перечень работ

Работа	Наименование работы	Предшествующие работы	Кол-во человек	Кол-во дней
Г	Строительство подъездной дороги	-	12	16
Д	Снабжение электроэнергией	-	6	7
Е	Подвоз бригады	Д, Ж	6	5
Ж	Постройка временного лагеря	Г	18	9
З	Снабжения водой объекта	Е, Л	8	13
...

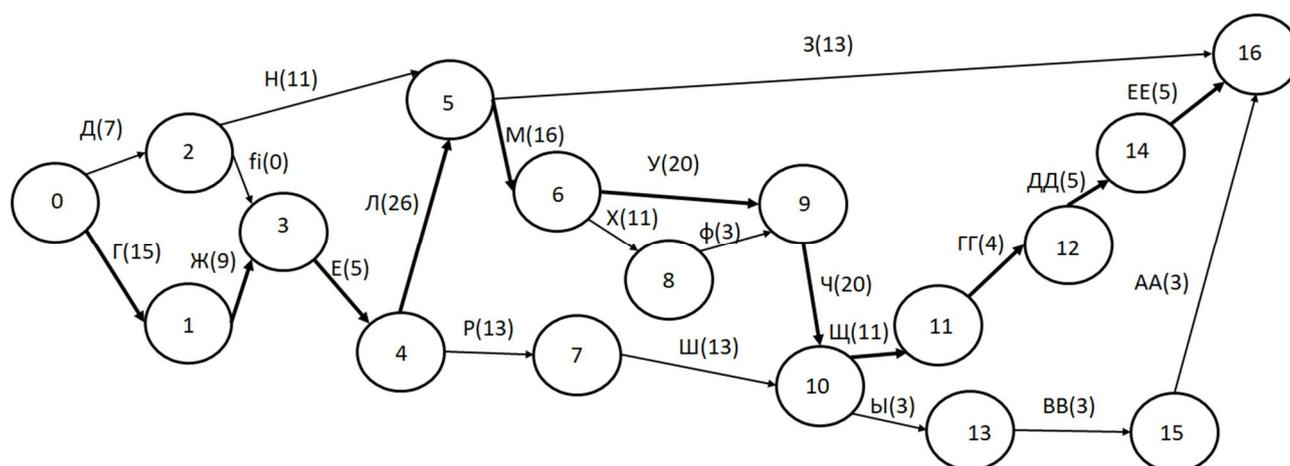


Рис. 2. Сетевой график

На третьем этапе определяются временные параметры сетевого графика: критический путь, сроки начала и окончания работ, резервы времени [1, стр. 15-20]. Критический путь на рисунке выделен жирными стрелками. Его длина до оптимизации составляет 137 дней. Результаты расчетов временных параметров работ заносятся в табл. 2.

Таблица 2

Временные параметры работ

N п/п	Работа (i; j)	Сроки начала и окончания				Резервы времени	
		$t_{pn}(i; j)$	$t_{po}(i; j)$	$t_{nn}(i; j)$	$t_{no}(i; j)$	R_n	R_c

На четвертом этапе осуществляется анализ сетевого графика, на основе которого принимается решение о его оптимизации. Первоначально стоит рассматривать работы, у которых имеется полный и свободный резервы. Для них рассчитывается коэффициент напряженности, отражающий степень трудности выполнения группы работ в заданный срок [1, стр.21]:

$$K_n(i; j) = \frac{t(L_{\max}) - t'_{кр}}{t_{кр} - t'_{кр}}$$

Чем ближе K_n к 0, тем большим резервом обладает максимальный путь, проходящий через данную работу.

В табл. 3 приведены расчеты коэффициента напряженности работ, имеющих полный и свободный резервы времени.

Резервы времени и коэффициент напряженности работ

Работа	Полный резерв	Свободный резерв	Коэффициент напряженности
Н	60	38	0,32
Ш	56	56	0,32
З	68	68	0,16
Ф	6	6	0,7
АА	16	16	0,36

Значения резервов времени и величина коэффициентов напряженности отдельных работ указывают на возможность оптимизации рассматриваемого проекта.

На пятом этапе осуществляется перераспределением ресурсов с целью оптимизации сетевого графика. Работам, имеющим существенные резервы, необходимо перераспределить ресурсы таким образом, чтобы время выполнения работ критической последовательности и проекта в целом было уменьшено.

Трудоемкость выполнения работ $Q(i; j)$ можно определить как:

$$Q(i; j) = t(i; j) \cdot W(i; j),$$

где $W(i; j)$ – количество занятых рабочих на работе $(i; j)$.

Количество исполнителей X , которых можно перевести с работы $(i; j)$ составляет

$$X = W(i; j) - \frac{Q(i; j)}{t(i; j) + \frac{R_c(i; j)}{2}}.$$

После перевода исполнителей с одной работы на другую время выполнения соответствующих работ составит

$$t(i; j) = \frac{Q(i; j)}{W(i; j) \pm X}.$$

После проведения операций по перераспределению средств между работами строится преобразованный сетевой график. Далее следует повторная обработка преобразованного сетевого графика. И так до тех пор, пока выполнены условия возможности оптимизации.

Наконец, получаем оптимизированный сетевой график (рис. 3), который более оптимизировать невозможно. После оптимизации длина критического пути сократилась до 114 дней, то есть удалось сократить срок возведения буровой установки на 17%, что, несомненно, является выгодным с экономической точки зрения.

Конечным этапом оптимизации является построение диаграммы Ганта – горизонтальная линейная диаграмма, на которой задачи проекта представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания.

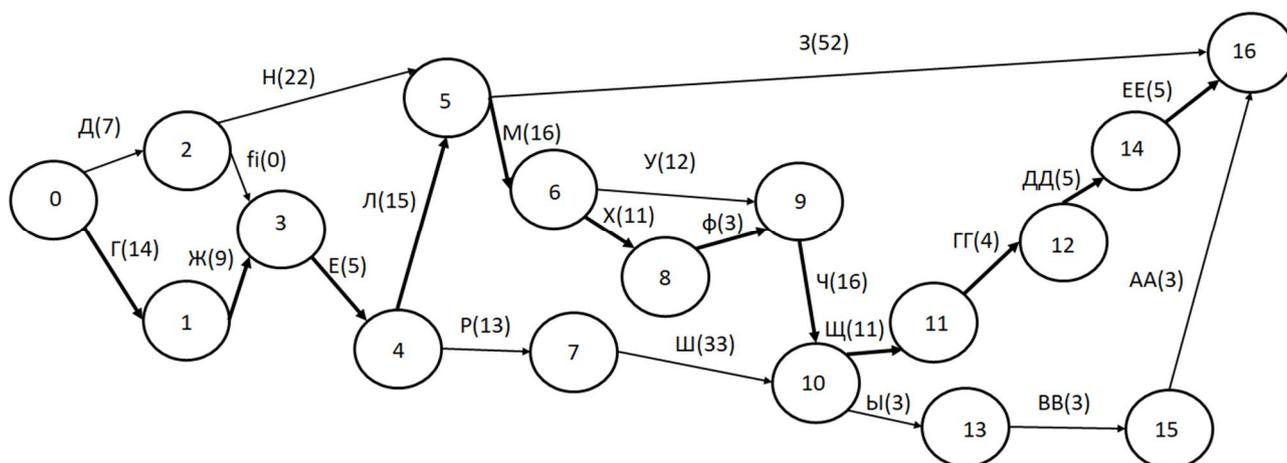


Рис. 3. Оптимизированный сетевой график

Авторами статьи была написана программа на языке программирования Python, позволяющая автоматизировать все вычисления, связанные с оптимизацией процессов по их продолжительности путем перераспределения рабочих ресурсов. Код программы включает 6 модулей. В первом модуле «Введите данные» осуществляется загрузка файла Excel, содержащего перечень работ с обозначением их логической последовательности, а так же время и количество работников для каждого вида работ. Во втором модуле «Введите дату» вводится вручную дата начала проекта. Следующий модуль «Диаграмма Ганта до оптимизации» с помощью внешнего модуля Plotly выводит на экран график распределения работ до оптимизации.

Четвертый модуль «Произвести оптимизацию» самый длинный, включает в себя все расчеты, связанные с оптимизацией (длина критического пути, сроки начала и окончания, резервы времени, коэффициент напряженности) и сам процесс оптимизации по методу критического пути. По окончании работы программа выдает сообщение о возможных путях оптимизации, процентное значение оптимизации (рис. 4).

```

<StringArray>
['после перемещения 5 работников с операции "З" на операцию "Л" общее время работ сократилось на 5.839416058394164 процентов и составляет 129.']
Length: 1, dtype: string
<StringArray>
['после перемещения 6 работников с операции "Ш" на операцию "У" общее время работ сократилось на 4.651162790697672 процентов и составляет 123.']
Length: 1, dtype: string
<StringArray>
['после перемещения 2 работников с операции "АА" на операцию "Ч" общее время работ сократилось на 3.2520325203251987 процентов и составляет 119.']
Length: 1, dtype: string
<StringArray>
['после перемещения 3 работников с операции "Н" на операцию "Л" общее время работ сократилось на 2.5210084033613467 процентов и составляет 116.']
Length: 1, dtype: string
<StringArray>
['после перемещения 1 работников с операции "З" на операцию "Г" общее время работ сократилось на 1.7241379310344862 процентов и составляет 114.']
Length: 1, dtype: string
Итоговое время работ сократилось с 137 до 114 дней

```

Рис. 4. Итоги оптимизации

Пятый модуль «Загрузка измененной таблицы на диск» выводит на Google Диск новую оптимизированную Excel таблицу. Последний модуль «Диаграмма Ганта после оптимизации» отображает оптимизированный график работ для наглядного представления об изменившихся сроках проекта (рис. 5).

ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНОЙ СЪЁМКИ С ЛЁГКИМ БПЛА ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОФИЗИКИ

В.Н. Глазнев¹, В.Е. Семенов¹, В.С. Стариков²

¹ Воронежский государственный университет
glaznev@geol.vsu.ru, vlsemenov20002@yandex.ru

² АО Предприятие подводно-технических работ «Пётр», Воронеж

Аннотация: предложена имитационная модель магнитной съёмки с лёгким БПЛА, при решении задач инженерной геофизики. Рассмотрена простейшая модель приземного турбулентного ветрового воздействия на пространственное положение трассы движения лёгкого БПЛА и характер вариаций наблюдаемого магнитного поля, получаемого в рамках такой съёмки. Моделирование материалов съёмки позволяет оценить роль ветрового воздействия при производстве реальных наблюдений магнитного поля над инженерными коммуникациями.

Ключевые слова: БПЛА, ветровое воздействие, магниторазведка, инженерные объекты.

Методы инженерной геофизики является современным инструментом обнаружения и пространственной локализации скрытых подземных сооружений и различного рода инженерных коммуникаций [1, 2]. Геофизические методы широко применяются при изучении реального положения и контроле технического состояния различного рода магистральных трубопроводных систем, используемых в нефтегазовом комплексе [3-6]. При решении таких задач, как правило, используются методы георадиолокации, различных модификаций электроразведки и магниторазведки. Из них магниторазведка является самым эффективным с точки зрения исследуемых площадей и затрачиваемых на это времени и финансовых средств, что стало ещё более очевидно при внедрении съёмки БПЛА, затраты на которую существенно ниже, чем на наземную съёмку [7].

Отметим, что пространственная разрешающая способность магнитной съёмки с БПЛА ниже, чем у других геофизических методов, использующих строго фиксированное положение датчиков полей, поскольку на практике летательный аппарат – носитель магнитометра, подвержен сложному ветровому воздействию в приземном слое воздуха. Существуют разные типы БПЛА [8], каждый из которых имеет различную устойчивость к ветровой нагрузке. При решении задач поиска и локализации инженерных объектов методами магниторазведки как правило используются лёгкие БПЛА вертолётного типа с массой 5-10 кг и рабочей скоростью движения 4-12 м/с. Высота полёта аппарата при производстве магнитной съёмки обусловлена требованиями гарантированной пространственной локализации искомого объекта [9], в нашем случае намагниченной трубы, залегающей на глубинах в несколько метров. Именно специфика такой магнитной съёмки с лёгким БПЛА, в условиях значимого воздействия турбулентного воздушного потока в пограничном слое вблизи поверхности Земли [10], и является объектом нашего исследования.

Для моделирования ветровой нагрузки на траекторию движения лёгкого БПЛА была составлена программа в системе компьютерной математики MathCad14 [11], в которой характеристики турбулентности приземного ветрового потока, согласно данным аэрометеорологических исследований, определяются законом распределения Вейбулла-Гудрича [12]. В процессе проведения магнитной съёмки на летательный аппарат воздействует также и ламинарная компонента движения воздушного потока [13]. В программе рассчитываются координаты движения летательного аппарата при заданных характеристиках случайной и постоянной компоненты ветрового потока и заданной скорости движения собственно БПЛА.

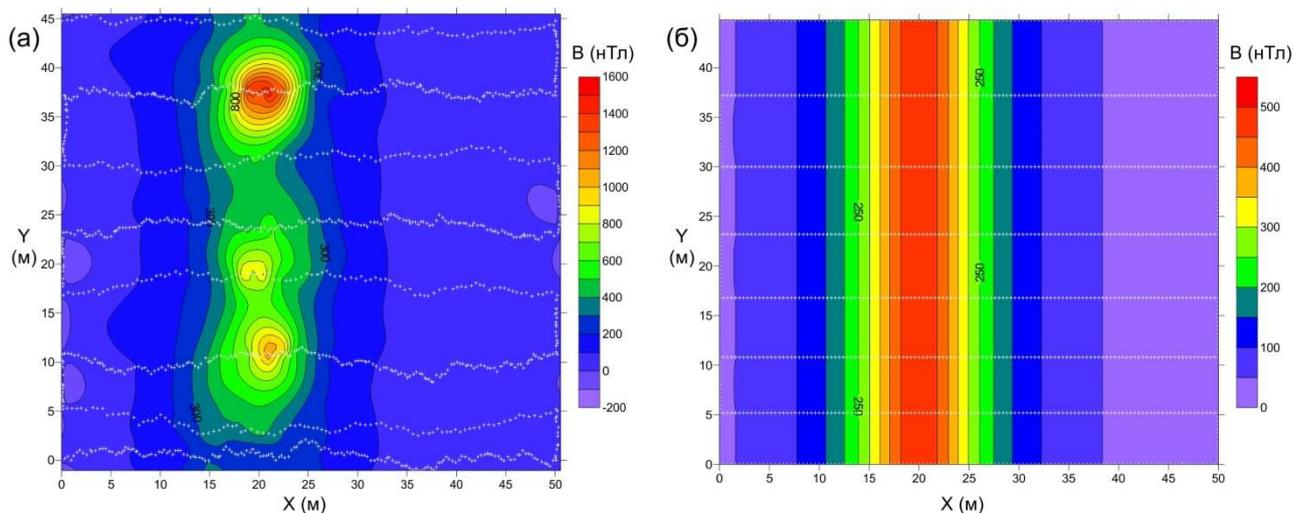
В качестве простейшего модельного тела, создающего аномальное магнитное поле, принимался бесконечный тонкий горизонтальный цилиндр, который в первом приближении аппроксимирует модель трубопровода [14, 15]. Глубина положения центра источника поля является задаваемым параметром модельного объекта. Магнитный момент аналитического источника модельного поля отвечает геометрическим характеристикам стальных труб, диаметров от 426 мм до 1420 мм [16], и определённой нами ранее [17], типичной величине намагниченности таких изделий.

Специфика полевой магнитной съёмки с использованием лёгких БПЛА заключается также в различиях временной дискретизации датчика GPS (стандартный протокол NMEA) и частоты опроса используемого датчика квантового или феррозондового магнитометра, составляющей 1 КГц [18]. Этот аспект практических полевых наблюдений также учитывается в предложенной имитационной модели магнитной съёмки на основе использования линейной интерполяции данных измерений поля между двумя точками с известными по GPS пространственными координатами.

Моделирование результатов измерений магнитного поля, обусловленного нашей аналитической аппроксимационной моделью источника поля, выполнялись при различных скоростях полёта БПЛА, соответствующих требованиям технической инструкции магнитной съёмки с такими аппаратами. Скорость ламинарного ветрового потока и статистические характеристики турбулентного приземного ветрового потока, воздействующие на летательный аппарат, являются задаваемыми параметрами моделирования. Средняя высота полёта БПЛА относительно горизонтального рельефа местности также является параметром моделирования.

Пример результатов имитационного моделирования магнитной съёмки показан на рисунке. Параметры моделирования: скорость движения БПЛА при неподвижном воздушном потоке – 4 м/с, скорость ламинарного ветрового потока – 1 м/с. Безразмерные параметры формы распределения Вейбулла для турбулентного приземного потока воздуха по координатам X, Y, Z составляют соответственно 8, 2, 2. Масштабные коэффициенты скоростей турбулентного приземного потока воздуха по всем координата приняты равными 5 м/с. Последние параметры взяты для реальных условий относительно слабо расчлennённой дневной поверхности Русской платформы при наличии растительного

покрова [12, 19]. Вычисления выполнялись при высоте полёта БПЛА над поверхностью Земли равной 5 м.



Карта модуля вектора индукции магнитного поля: в условиях ветрового воздействия на аппарат (а); теоретическая модель поля от объекта (б). Показаны трассы движения БПЛА. Положение намагниченного объекта (трубопровода) соответствует координате $X = 20$ м

Как можно видеть на рисунке (а), влияние ветрового воздействия проявляется в первую очередь в отклонениях летательного аппарата по оси Z , что создаёт ряд аномалий, существенно отличающихся по амплитуде от теоретической модели поля при отсутствии ветрового воздействия (рисунок (б)). Может сложиться впечатление, что данные аномалии не несут в себе больших помех при определении местоположения искомого объекта, так как из-за большей контрастности поля, можно легко выделить аномалию, создаваемую модельным объектом, и определить, где находится ось трубопровода. Однако поле реальной трубопроводной системы, составленной из отдельных звеньев разнородно намагниченных труб, характеризуется наличием т.н. «чёточных» аномалий магнитного поля, которые представляют последовательность вытянутых вдоль трассы трубопровода локальных экстремумов поля. Природа таких типичных аномалий объясняется авторами [20], как результат векторного сложения полей отдельных труб, составляющих трубопровод, и обладающих случайными противоположно направленными векторами остаточного намагничивания элементов труб [17]. В силу этого обстоятельства суперпозиция факторов приземного турбулентного ветрового воздействия на летательный аппарат, используемый для магнитной съёмки, и наличие «чёточных» магнитных аномалий от отдельных сегментов труб, значительно затрудняет решение задачи поиска и точной локализации местоположения трубопроводной системы.

Предложенная программа имитационного моделирования результатов магнитной съёмки с лёгким БПЛА позволяет рассматривать особенности получаемых результатов наблюдений при различных параметрах собственно съёмки поля и сложного ветрового воздействия на летательный аппарат. В дальнейшем

на основе этой программы будут выработаны необходимые рекомендации по применению магнитометрии для решения задач инженерной геофизики в сложных условиях полевых наблюдений.

Литература

1. Манштейн А.К. Малоглубинная геофизика. (Пособие по спецкурсу). Новосибирск: Изд. НГУ. 2002. 135 с.
2. Владов М.Л., Старовойтов А.В. Обзор геофизических методов исследований при решении инженерно-геологических и инженерных задач. М.: ГСД Продакшен. 1998. 67 с.
3. Галлямов И.И., Крылов А.А., Галлямов А.И. Опыт применения магнитной съёмки на внутрипромысловых трубопроводах как способа технического диагностирования / Тезисы докладов Всерос. научн.-техн. конф. «Современные технологии нефтегазового дела». Уфа, УГНТУ. 2007. С. 46-47.
4. Глазнев В.Н., Стариков В.С. Применение методов магнитометрической съёмки для исследования подводных переходов трубопроводов различной протяжённости в условиях мелководья / Сборник докладов 5-ой Междун. научн.-прак. конф. и выставки. «Инженерная и рудная геофизика 2009» DOI: 10.3997/2214-4609.201403827.
5. Крапивский Е.И., Некучаев В.О. Дистанционная магнитометрия газонефтепроводов. Ухта: Изд. УГТУ. 2011. 142 с.
6. Любчик А.Н. Способ дистанционного магнитометрического контроля технического состояния магистральных трубопроводов // Записки Горного института, 2012. Т. 195. С. 268-271.
7. Полетаев С. Н. Аэромагнитная съёмка с БПЛА как наиболее прогрессивный метод геологоразведки / Глобальные проблемы Арктики и Антарктики: Сборник материалов Всероссийской конференции. Ред: А.О. Глико, А.А. Барях, К.В. Лобанов, И.Н. Болотов. – Архангельск: ФИЦ комплексного изучения Арктики РАН, 2020. С. 289-292.
8. Трофимова В.А. Применение беспилотных летательных аппаратов при выполнении кадастровых работ. Квалификационная работа. / СПбГУ, 2018. 104 с. [Электронный ресурс] https://dspace.spbu.ru/bitstream/11701/14580/1/VKR_Trofimova_V_A.pdf?ysclid=lotxec4kbq606230426 (дата обращения: 05.11.2023).
9. Глазнев В.Н. Оценка границ применимости стохастических моделей потенциальных полей // Вестник ВГУ, сер. Геология. 1999, № 8. С.153-156.
10. Абрамович А.А. Прогнозирование воздушных потоков: руководство по прогнозированию метеорологических условий. Л.: Лен. типография, 1985. 301с.
11. Кирьянов Д. В. Mathcad14. СПб.: БХВ-Петербург. 2007. 704 с.
12. Рыхлов А.Б. К вопросу об аппроксимации скоростей ветра на юго-востоке европейской территории России законом распределения Вейбулла-Гудрича // Известия Саратовского университета. 2010. Т. 10. Сер. Науки о Земле. Вып. 2. С. 31-37.
13. Наровлянский Г.Я. Авиационная климатология. Л.: Гидромет. изд-во, 1968. 268с.
14. Агинея Р.В., Мусонов В.В., Гуськов С.С. Моделирование магнитных аномалий при проведении магнитометрического контроля трубопроводов с поверхности грунта // Трубопроводный транспорт. 2013, №1. С. 40-44.
15. Загидулин Т.Р. Расчёт магнитного поля стальной трубы конечной протяжённости в постоянном однородном намагничивающем поле // Контроль и диагностика. 2014, № 6. С.15-24. DOI:10.14489/td.2014.06.
16. Сокуренок В.П., Ворона В.М., Ившин П.Н., Кузенко Н.Ф., Ганзина В.Ф. Трубы стальные электросварные прямошовные. ГОСТ 10704-91 / М.: Росстандарт. 2015.
17. Глазнев В.Н., Стариков В.С. Остаточная намагниченность и внешнее магнитное поле прямошовных стальных труб как объекта инженерных изысканий // Вестник ВГУ. Серия: Геология. 2018, № 3. С. 83–92. DOI:10.17308/geology.2018.3/1625.

18. Семевский Р.Б., Аверкиев В.В., Яроцкий В.А. Специальная магнитометрия. СПб.: Наука, 2002. 228 с.
19. Горбунов А.А., Галимов А.Ф. Влияние метеорологических факторов на применение и безопасность полёта беспилотных летательных аппаратов с бортовым ретранслятором радиосигнала // Вестник СПбУ Государственной противопожарной службы МЧС России. 2016, № 2. С. 7-15.
20. Стариков В.С., Глазнев В.Н. Особенности построения физико-математической модели магнитного поля стальной прямошовной трубы // Территория Нефтегаз. 2023, № 1-2. С. 12-17.

SIMULATION MODELING OF MAGNETIC SURVEY WITH A LIGHT UAV IN SOLVING PROBLEMS OF ENGINEERING GEOPHYSICS

V.N. Glaznev¹, V.E. Semenov¹, V.S. Starikov²

¹ Voronezh State University

² “PETER” Joint – Stock Co. Diving Services, Voronezh

Abstract: a simulation model of magnetic survey with a light UAV is proposed to solve the problems of engineering geophysics. The simplest model of surface turbulent wind impact on the spatial position of the light UAV trajectory and the nature of variations in the observed magnetic field obtained within the framework of such a survey are considered. Simulation of survey materials makes it possible to assess the role of wind action in the production of real observations of the magnetic field over engineering communications.

Keywords: UAV, wind impact, magnetic exploration, engineering facilities.

НЕЧЕТКО-МНОЖЕСТВЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗНОЙ ПОДГОТОВКИ РАБОЧЕГО РАСТВОРА С НАНОЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА

Ю.Г. Смирнов, И.В. Ивенина

Ухтинский государственный технический университет

ysmirnov@ugtu.net

Аннотация: в работе рассматривается математическое моделирование с использованием аппарата теории нечетких множеств для оптимизации технологии получения рабочей жидкости с наночастицами магнетита, что позволит решить задачу регенерации ферромагнитных наночастиц в замкнутом производственном цикле. Данная технологическая схема разрабатывается в рамках реализации метода разделения водо-нефтяной эмульсии в неоднородном магнитном поле при очистке пластовых и технических вод от нефтяного загрязнения.

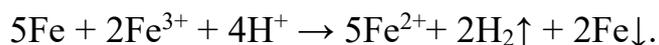
Ключевые слова: нечеткое моделирование, электролиз, регенерация наночастиц магнетита, очистка воды от нефти.

Введение

Нефтедобывающая промышленность является источником значительных объемов сточных вод. После отделения товарной нефти остается техническая вода, содержащая эмульгированные нефтепродукты. Такаю воду трудно очистить. Частично ее закачивают обратно в пласт, но объемы извлекаемой воды могут значительно превышать количество, необходимое для поддержания пластового давления. Поэтому остается открытым вопрос по разделению мелкодисперсной водонефтяной эмульсии.

Для подобного рода загрязнения эффективны биологические и физико-химические методы очистки. К последней группе относится метод разделения водонефтяной эмульсии при помощи ферромагнитных наночастиц в неоднородном магнитном поле, эффективность которого была показана предыдущими исследованиями [1]. Особенностью данного метода очистки воды является использование свежесажженного магнетита [2], получаемого в соответствии с разработанной технологической схемой в специальном узле регенерации ферромагнитных наночастиц [3].

Одной из стадий регенерации является электролиз раствора хлорида железа (III) для частичного его восстановления до хлорида железа (II). Электролиз проводят с железным анодом. При этом на электродах происходят реакции, суммарно выражаемые уравнением:



После проведения электролизной обработки раствора хлорида железа (III) получали рабочий раствор для очистки воды от эмульгированной нефти. Соответственно, целесообразность метода была доказана.

Экспериментальная часть

Для выбора оптимальных условий проведения электролиза важны такие параметры процесса, как концентрация раствора, его сопротивление, сила тока, напряжение, потребляемая мощность и расход электроэнергии, а также взаимосвязь между ними.

В опытах экспериментально определяли силу тока, напряжение, изменение массы анода, концентрацию раствора. На основании измерений рассчитаны остальные параметры процесса. Результаты исследований приведены в таблице.

Следует отметить, что получить целевой продукт электролиза в лабораторном эксперименте можно практически при любом сочетании перечисленных выше условий, однако затраченное время, энергозатраты и возможность побочных процессов будет отличительным моментом для разных режимов электролиза.

Зависимость энергозатрат электролиза от силы тока
(концентрация раствора 0,065 моль/л)

Сила тока, А	Время на 1 кг Fe, час (теор)	W теор, кВт·час	Время на 1 кг Fe, час (практич)	W практич, кВт·час	Отклонение, %
0,1	9573,4	2,1	8658,0	1,9±0,2	10
0,2	4786,7	4,6	5208,3	5,0±0,5	9
0,3	3191,1	7,2	3268,0	7,4±0,1	2
0,4	2393,4	9,6	2376,7	9,5±0,1	1
0,5	1914,7	11,7	2011,1	12,3±0,6	5
0,6	1595,6	14,0	1664,6	14,6±0,6	4
0,7	1367,6	16,5	1256,7	15,1±1,2	8
0,8	1196,7	18,4	1207,7	18,6±0,2	1
1,0	957,3	22,8	952,4	22,7±0,2	1

Эксперимент показал возникновение побочных нежелательных процессов физико-химического характера.

Так, при концентрации раствора хлорида железа (III) выше 0,7 моль/л, кроме электролизного растворения анода, протекает побочная реакция растворения железа в кислой среде.

При повышении силы тока выше 0,7 А происходит сильное разогревание раствора, ускоряющее побочные химические реакции, и значительные колебания силы тока, что требует постоянного контроля и усложняет автоматизацию процесса.

Оба нежелательных эффекта, приводящих к расхождению расчетных и практических параметров раствора в конце электролиза, создают проблемы в процессе дальнейшего осаждения магнетита, который очень чувствителен к соотношению ионов Fe^{2+}/Fe^{3+} в растворе.

Таким образом, задачей данного моделирования является выбор оптимальных условий промышленной реализации процесса.

Моделирование и обсуждение результатов

Для выбора оптимальных параметров процесса электролизной подготовки раствора было выполнено математическое моделирование с использованием аппарата теории нечетких множеств в модели Мамдани, обычно применяемой при решении задач подобного типа. Система нечеткого моделирования предполагает последовательное выполнение следующих этапов [4-6]:

- фаззификация – точное множество входных данных преобразуется в нечеткое множество, которое определяется с помощью функций принадлежности;
- построение базы правил системы нечеткого вывода;
- агрегирование нечетких правил;
- дефаззификация, когда полученные на предыдущих этапах нечеткого вывода результаты преобразуются в обычные четкие количественные значения.

Моделирование было выполнено с использованием приложения Fuzzy Logic Designer в составе пакета MATLAB. Инструментом интерактивного моделирования в этом приложении является редактор систем логического вывода FIS [7]. На рис. 1 приведен вид функций принадлежности в редакторе FIS для термов входных переменных «сила тока», «степень разбавления» и выходной переменной «энергозатраты».

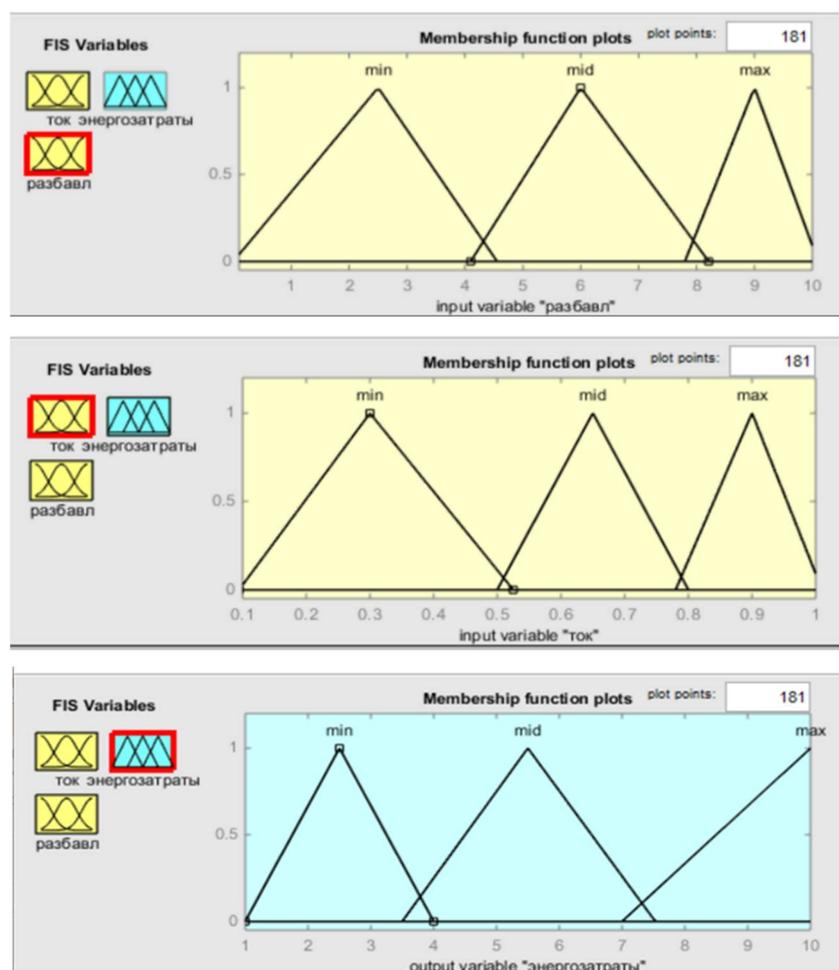


Рис. 1. Вид функций принадлежности используемых переменных в редакторе FIS

В указанных обозначениях сформированы правила нечетких продукций в редакторе FIS (рис. 2).

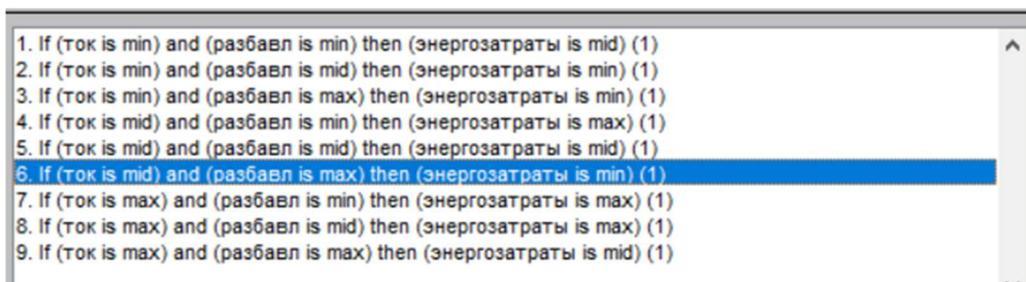


Рис. 2. Вид окна правил нечетких продукций в редакторе FIS

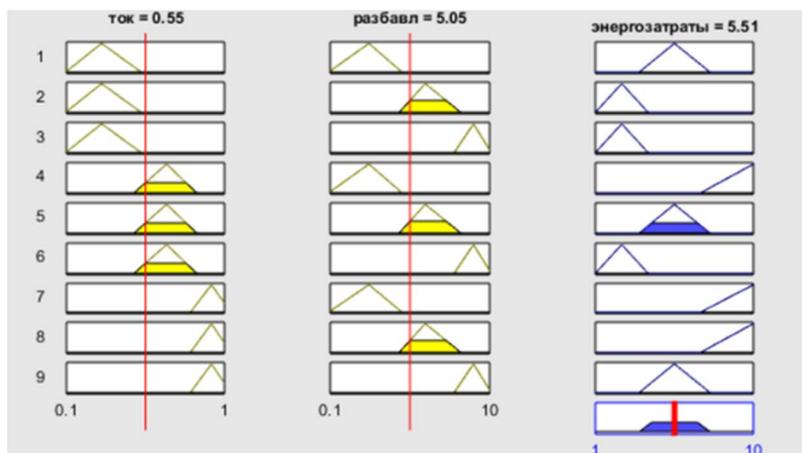


Рис. 3. Окно программы просмотра нечеткого вывода

На рис. 3 приведен вид программы просмотра нечеткого вывода в модели Мамдани, где показано агрегирование нечетких правил при двух входных переменных «ток» и «разбавление». Далее следует этап дефаззификации (приведения к четкости) с применением метода центра тяжести:

$$w_{out} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \mu(w_i)}{\sum_{i=1}^n \mu(w_i)}.$$

Здесь $\mu(w_i)$ – функция принадлежности i -го правила, а n – число правил нечеткой продукции.

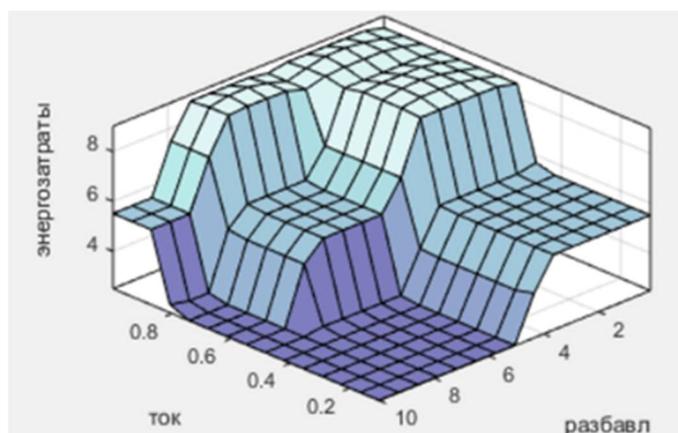


Рис. 4. Результаты моделирования поверхности нечеткого вывода для разработанной нечеткой модели

Заключение

Результаты моделирования наглядно показали, что для обеспечения оптимальных параметров процесса электролизной подготовки раствора сила тока должна выбираться в пределах 0,5-0,8 А. При этом концентрация раствора должна быть выбрана в диапазоне 0,4-0,7 моль/л, что соответствует относительно низким значениям сопротивления раствора и позволяет оптимизировать энергозатраты на электролиз.

Литература

1. Ивенина И.В., Смирнов Ю.Г., Лютоев А.А. Исследование эффективности извлечения нефти из водонефтяной эмульсии при помощи ферромагнитных наночастиц // Научно-технический вестник Поволжья. – 2018. – №10. – С. 98-101.
2. Ивенина И.В., Смирнов Ю.Г., Лютоев А.А., Истомина Е.И. Разработка технологии регенерации наночастиц магнетита в процессе очистки воды от эмульгированной нефти // Научно-технический вестник Поволжья. – 2018. – №7. – С. 24-28.
3. Лютоев А.А., Ивенина И.В., Смирнов Ю.Г. Регенерация ферромагнитных наночастиц в ходе тонкой очистки воды от эмульгированной нефти // Рассохинские чтения: материалы международной конференции. В 2 ч. Ч. 2. – 2018. – С. 258-260.
4. Рогачев А.Ф., Мелихова Е.В. Нечетко-множественное моделирование и оценка экологической безопасности сельскохозяйственных земель при радиационном загрязнении // Глобальная ядерная безопасность, 2016, №1(18). С. 7–18.
5. Середа С.Н. Оценка экологического риска с помощью нечетких моделей // Машиностроение и безопасность жизнедеятельности, 2013, № 3. С. 15-20.
6. Климова И.В., Смирнов Ю.Г. Применение методов нечеткого моделирования для установления связи между величиной индекса неканцерогенной опасности и заболеваемостью персонала // Физико-математическое моделирование систем: Материалы XVIII Междунар. семинара, Воронеж : ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2017. – Ч.1. – С. 169–180.
7. Леоненков А.В. Нечеткое моделирование в среде MATLAB и fuzzyTECH. СПб.: БХВ-Петербург, 2005. 736 с.

FUZZY MULTIPLE MODELING OF THE PROCESS OF ELECTROLYSIS PREPARATION OF A WORKING SOLUTION WITH MAGNETITE NANOPARTICLES

Yu.G. Smirnov, I.V. Ivenina

Ukhta State Technical University

Abstract: the paper discusses mathematical modeling using the apparatus of fuzzy set theory to optimize the technology for producing working fluid with magnetite nanoparticles, which will solve the problem of regenerating ferromagnetic nanoparticles in a closed production cycle. This technological scheme is being developed as part of the implementation of the method of separating water-oil emulsions in a non-uniform magnetic field when purifying formation and process waters from oil contamination.

Keywords: fuzzy modeling, electrolysis, regeneration of magnetite nanoparticles, water purification from oil.

ИК-СПЕКТР КАРКАСНЫХ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР С ЛОКАЛЬНЫМИ ВНУТРИОБЪЁМНЫМИ ДЕФЕКТАМИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Н.А. Стебенькова¹, А.М. Стебеньков²

¹Волгоградский государственный университет

²Волгоградский государственный медицинский университет
stebenkova@volsu.ru

Аннотация: полуэмпирический метод РМЗ и теория функционала плотности (ТФП) ВЗЛР в базисе STO-3G применены к расчёту инфракрасного спектра (ИК-спектра) наночастиц углеводородов с локальными дефектами. Обсуждены особенности спектра одноэлектронных состояний изучаемых наночастиц, и обусловленные дефектами замещения центрального атома (ЦА) на атомы кремния и кислорода. Проанализированы частоты взаимодействия атома примеси с атомами основной структуры наноалмаза.

Ключевые слова: ИК-спектр, наноалмазы, квантово-механические расчеты, теория функционала плотности, полуэмпирические методы расчёта, оптимизация геометрии.

Введение

Молекулярные структуры нанометровых размеров привлекают внимание исследователей в связи с возможностью использования их в качестве поверхностных образований на различных твердотельных подложках, применяемых в нано- и микроэлектронной технике. К тому же алмаз, как натуральный, так и синтетический – сверхтвёрдый материал, он уступает по радиационной, химической и термической стойкости только кубическому нитриду бора. В связи с этим мы считаем кристаллические наноалмазные порошки перспективным материалом для создания «смарт»-тканей, обеспечивающих маскировку: «невидимость» для тепловизора в ИК-диапазоне и создание проводящих тканей для радиочастотного диапазона, а также создание уникальных кодов для маркировки изделий. Безусловно перспективным направлением являются исследования точечных дефектов в алмазах как основы создания квантового компьютера.

Модель

В качестве объекта исследования были взяты сферически симметричные наноалмазные структуры, состоящие из 41 атома углерода, включающие 3 сферы от центрального атома, оборванные связи замыкались атомами водорода. Подобные структуры могут быть использованы в качестве нанопорошка для модификации свойств различных тканевых материалов. Сферически симметричный кластер изображен на рис. 1.

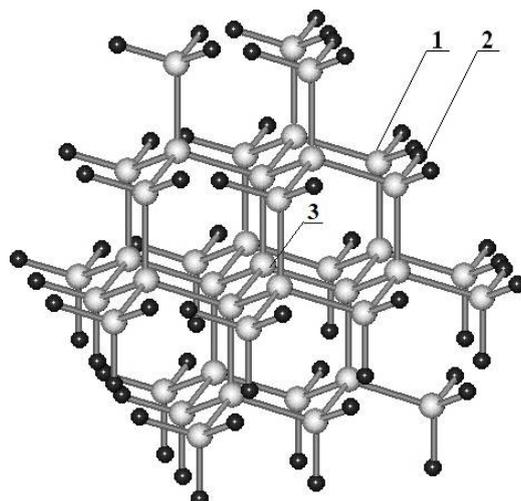


Рис. 1. Сферически симметричный кластер: 1 – атомы углерода, 2 – атомы водорода, 3 – центральный атом (ЦА)

Центральный атом замещался на атомы Si и O. Оптимизация геометрии и расчёт инфракрасных спектров осуществлялись в программном пакете Gaussian [1], с помощью вспомогательных программ GaussView [2] и GaussSum. Для полной оптимизации геометрии использовался полуэмпирический метод PM3 [3], а для расчёта частот использовался метод ТФП [4] B3LYP с базисными наборами Попла STO-3G [5-6].

Длины связей в рассчитываемых структурах выбраны в соответствии с их средними значениями в родственных соединениях ($R(\text{C-C})=1,54 \text{ \AA}$, $R(\text{C-H})=1,09 \text{ \AA}$, [7]). Оптимизированные длины связей ЦА-С приведены в табл. 1-3.

Выводы

1. ИК-спектр и спектр одноэлектронных состояний бездефектной структуры наноалмаза представлен на рис. 2.

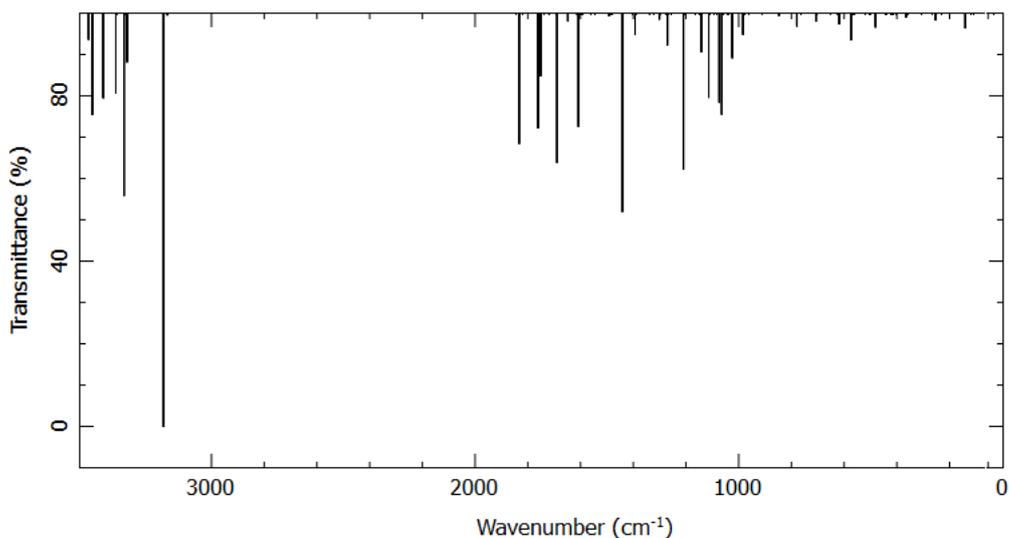


Рис. 2. ИК-спектр бездефектной структуры наноалмаза

Колебания атомов наблюдаются в областях:

1) Длины волн до $983,4 \text{ см}^{-1}$, обусловленные колебательными движениями С-С связей, с коэффициентом пропускания (на рис. 2 Transmittance – физическая величина, показывающая, какая доля излучения прошла через образец), не превышающим 5%;

2) Длины волн в диапазоне $1064,1 – 1833,8 \text{ см}^{-1}$ обусловлены вращательными движениями С-С связей, коэффициент пропускания до 50%;

3) Длины волн в диапазоне $3167,7 – 3520,5 \text{ см}^{-1}$, обусловленные колебательными движениями С-Н связей, с коэффициентом пропускания до 100%.

Таблица 1

Частоты ИК – спектра бездефектной структуры

Теоретическая частота (см^{-1})	Интенсивность (km/mol)	Экспериментальная частота (см^{-1})	Отвечающая за колебания связь	Оптимизированная длина связи (Å)
1478,3	78,8	1400 - 1500	С-С	1,56
3196,4	50,0	3100 - 3200	С-Н	1,10

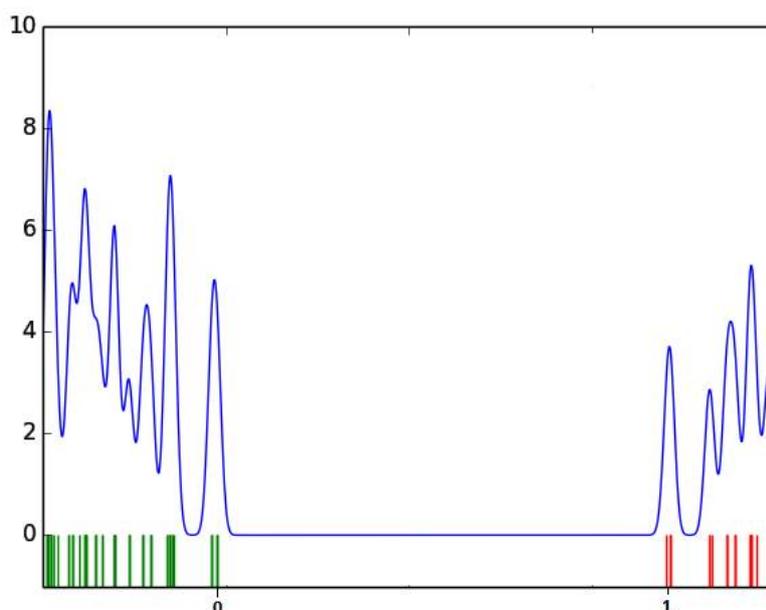


Рис. 3. Спектр одноэлектронных состояний и плотность состояний бездефектной структуры (зеленый цвет – зона занятых состояний, красный – зона вакантных состояний, синий цвет - плотность состояний)

Известно, что в рамках ТФП [8] хорошо рассчитываются значения (вполне надёжно) верхних заполненных состояний, но не нижних вакантных, поэтому методологически правильно сравнивать качественное изменение ширины запрещенной щели, а не абсолютные значения. Для удобства всю ширину обозначим за 100%, или 1 относительных единиц.

2. Изовалентное замещение на атом кремния.

Максимальная интенсивность наблюдается на частоте 1478,3, введение локального кремния увеличивает интенсивность колебаний атомов углерода второй и третьей сферы (рис. 4).

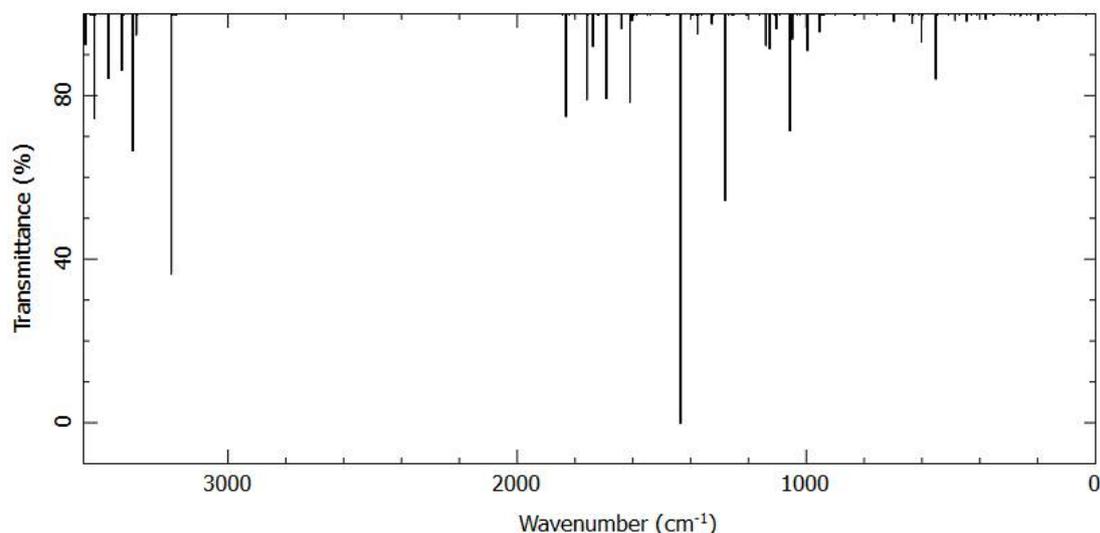


Рис. 4. ИК-спектр наноалмаза с локальным дефектом кремния

Анализ колебательного спектра позволяет сделать следующие выводы:

- 1) область спектра с длинами волн $485,4 - 601,7 \text{ см}^{-1}$ отвечает за колебательные движения С-С связей, средний коэффициент пропускания 5-10%;
- 2) длины волн $1142,9 - 1435,9 \text{ см}^{-1}$, отвечающие за вращательные колебания С-С связей, с коэффициентом пропускания 20-100%;
- 3) длины волн $1691,8 - 1830,8 \text{ см}^{-1}$, отвечающие за вращательные движения С-Н связей с коэффициентом пропускания $\sim 20\%$;
- 4) длины волн $3196,4 - 3492,6 \text{ см}^{-1}$, отвечающие за колебательные движения С-Н связей с коэффициентом проникновения до 60%.

Таблица 2

Частоты ИК – спектра наноалмаза с локальным дефектом кремния

Теоретическая частота (см^{-1})	Интенсивность (km/mol)	Экспериментальная частота (см^{-1})	Отвечающая за колебания связь	Оптимизированная длина связи (Å)
1478,3	78,8	1400 - 1500	С-С	1,56
3196,4	50,0	3100 - 3200	С-Н	1,10
552,0	12,5	-	Si-C	1,87

Анализ спектра одноэлектронных состояний позволяет сделать следующие выводы: изовалентное замещение приводит к появлению в запрещённой энергетической щели состояний, обусловленных связывающими орбиталями С-Si связей. Глубина проникновения в зону энергетической щели (ЗЭЩ) порядка 5% (рис. 5).

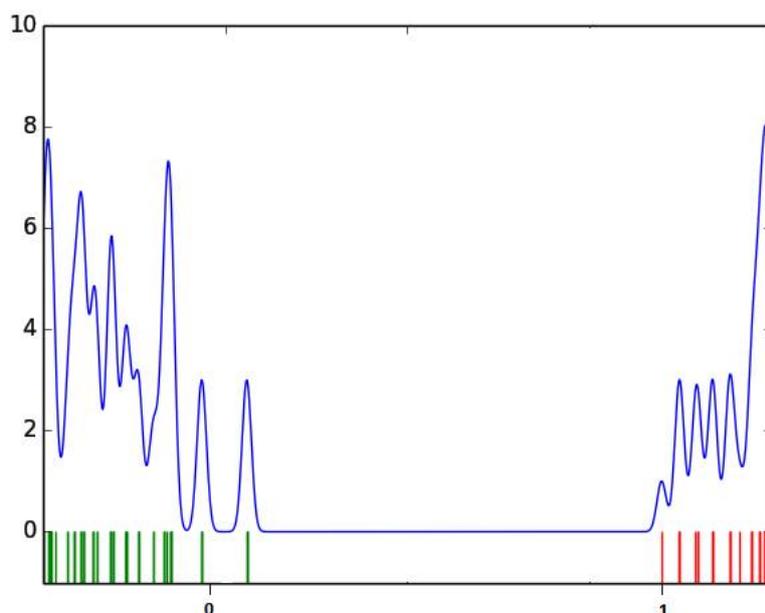


Рис. 5. Спектр одноэлектронных состояний и плотность состояний наноалмаза с локальным дефектом кремния

3. Замещение ЦА на атом кислорода.

При введении в качестве локального дефекта атом кислорода в ИК-спектре появляются частоты колебаний, обусловленные колебаниями атома кислорода ($775,1 \text{ см}^{-1}$)

Колебания атомов наблюдаются в областях:

- 1) длины волн $90,4 - 483,4 \text{ см}^{-1}$ отвечают за вращательные движения С-С и С-Н связей, коэффициент пропускания 5-10%;
- 2) длины волн $500,1 - 812,5 \text{ см}^{-1}$ обусловлены колебательными движениями С-О связей. Максимальный коэффициент пропускания 100%;
- 3) длины волн $1019,2 - 1841,8 \text{ см}^{-1}$ обусловлены вращательными движениями С-Н связей, коэффициент пропускания порядка 20%;
- 4) длины волн $3192,2 - 3454,7 \text{ см}^{-1}$, обусловленные колебательными движениями С-Н связей (рис. 6).

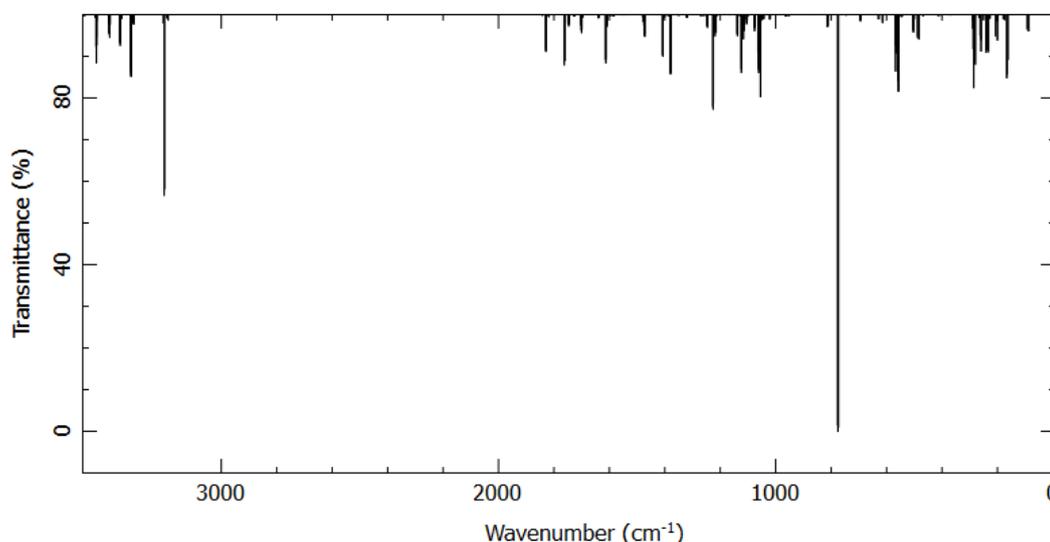


Рис. 6. ИК-спектр наноалмаза с локальным центральным дефектом (кислород)

Частоты ИК – спектра наноалмаза с локальным дефектом кислорода

Теоретическая частота (см ⁻¹)	Интенсивность (km/mol)	Экспериментальная частота (см ⁻¹)	Отвечающая за колебания связь	Оптимизированная длина связи (Å)
775,5	137,9	-	О-С	1,67
1406,9	13,7	1400 - 1500	С-С	1,53
3206,6	59,8	3100 - 3200	С-Н	1,10

При замещении ЦА на атом кислорода в ЗЭЩ спектра одноэлектронных состояний появляются состояния, обусловленные связывающими орбиталями С-О связей, а также разрыхляющими орбиталями С-О связей (рис. 7).

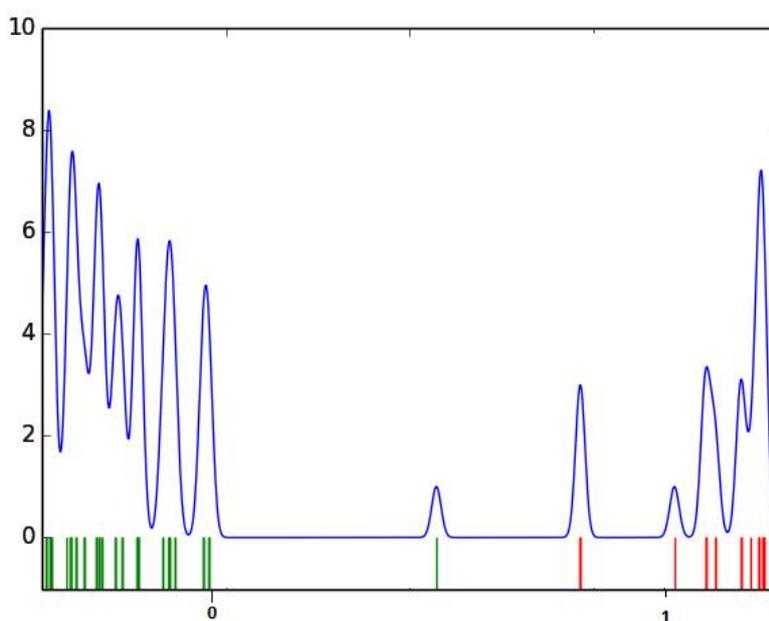


Рис. 7. Спектр одноэлектронных состояний и плотность состояний наноалмаза с локальным дефектом кислорода

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что введение атома дефекта существенно изменяет ИК-спектр пропускания наноалмаза, в спектре появляются новые частоты, обусловленные связью ЦА-С.

Литература

1. Gaussian. Expanding the Limits of Computational Chemistry [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://gaussian.com/>, свободный. яз. англ.
2. Roothan C.C. J. New development in molecular theory// Reviews of Modern Physics/1951. V.23. N 2. P69-89. doi:10.1103/RevModPhys.23.69
3. Stewart J.J.P. Optimizations of parameters for semiempirical methods I. Methods // Journal of Computational Chemistry. 1989. V. 10.
4. Р.А. Эварестов, Е.А. Котомин, А.Н. Ермошкин. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Зинатие. Рига. (1983). 288 с.
5. W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople. J. Chem. Phys. **51**, 2657 (1969).

6. C. Moller, M.S. Plesset. Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
7. Эварестов, Р.А. Квантовохимические методы в теории твёрдого тела / Р.А. Эварестов. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. – 280 с.
8. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // The Journal of Chemical Physics. 1993. V. 98. N 7. P. 5648-5652. doi: 10.1063/1.464913

IR SPECTRUM OF FRAME ALICYCLIC HYDROCARBON NANOSTRUCTURES WITH LOCAL INTRA-VOLUME SUBSTITUTION DEFECTS

N.A. Stebenkova¹, A.M. Stebenkov²

¹Volgograd State University

²Volgograd State Medical University

Abstract: the semi-empirical PM3 method and the density functional theory (TFP) B3LYP in the STO-3G basis are applied to the calculation of the infrared spectrum (IR spectrum) of hydrocarbon nanoparticles with local defects. The features of the spectrum of single-electron states of the nanoparticles under study and caused by defects in the substitution of the central atom (CA) for silicon and oxygen atoms are discussed. The interaction frequencies of the impurity atom with the atoms of the main structure of the nanodiamond are analyzed.

Keywords: IR spectrum, nanodiamonds, quantum mechanical calculations, density functional theory, semi-empirical calculation methods, geometry optimization.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ОПЕРАТОРЫ ПЕРВОГО ПОРЯДКА С ВОЗМУЩЕНИЕМ ОПЕРАТОРОМ РАНГА ОДИН

Н.Б. Ускова, А.Н. Шелковой

Воронежский государственный технический университет
nat-uskova@mail.ru, shelkovej.aleksandr@mail.ru

Аннотация: с помощью метода подобных операторов изучаются дифференциальные операторы первого порядка с возмущением оператором ранга один. Преобразованием подобия они приводятся к диагональному (блочно-диагональному) виду. Приведены оценки собственных значений и собственных векторов этого оператора.

Ключевые слова: спектр оператора, метод подобных операторов, дифференциальный оператор первого порядка, невозмущённый оператор, возмущение.

Постановка задачи

Рассмотрим комплексное гильбертово пространство $L_2[0, \omega]$, которое далее будем обозначать через H , измеримых по Лебегу на отрезке $[0, \omega]$ со значениями в поле \mathbb{C} и суммируемых с квадратом модуля на $[0, \omega]$ классов эквивалентности функций. Норма и скалярное произведение в H определяются стандартными формулами:

$$(x, y) = \frac{1}{\omega} \int_0^{\omega} x(t) \overline{y(t)} dt, \quad x, y \in L_2[0, \omega], \quad \|x\|_2 = \left(\frac{1}{\omega} \int_0^{\omega} |x(t)|^2 dt \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Также далее используется пространство Соболева $W_2' = W_2^1[0, \omega]$ абсолютно непрерывных функций из H с первыми производными из H .

Пусть $v, u \in H$ – ненулевые векторы. Рассмотрим оператор $(Ly) = y'(t) - (y(t), v(t))u(t)$ с областью определения

$$D(y) = \{y \in W_2^1 : y(0) = y(\omega)\}$$

(область определения задаётся периодическими краевыми условиями). Такой оператор L обычно называется дифференциальным оператором первого порядка, возмущённым оператором ранга один.

В работе с помощью метода подобных операторов оператор L приводится к более просто устроенному оператору. Это позволяет изучить спектральные свойства оператора L .

Оператор L интересен тем, что его можно рассматривать как модельный пример применения метода подобных операторов, так как тут возможно построение нескольких допустимых троек (см. определение 2) с разными пространствами допустимых возмущений.

Пространства операторов

Представим оператор L в виде $L = A - B$, где $(Ay)(t) = y'(t)$ и $(By)(t) = (y(t), v(t))u(t)$, при этом $D(L) = D(A)$.

Спектральные свойства оператора A очевидны. Он является нормальным оператором с компактной резольвентой, простыми изолированными собственными значениями $\lambda_n = i \frac{2\pi n}{\omega}$, $n \in \mathbb{Z}$, отвечающими им собственными векторами $e_n(t) = e^{\lambda_n t}$, $n \in \mathbb{Z}$. Далее также используются спектральные проекторы $P_n = P(\lambda_n, A)$, определяемые формулой $P_n x = (x, e_n) e_n$, $n \in \mathbb{Z}$. Важно подчеркнуть, что введённая система проекторов $\{P_n, n \in \mathbb{Z}\}$ является дизъюнктивной системой ортопроекторов. Через $P_{(n)}$ далее будем обозначать «укрупнённый» проектор $P_{(n)} = \sum_{|i| \leq n} P_i$.

Обозначим через $End H$ банахову алгебру ограниченных линейных операторов (эндоморфизмов), действующих в H с нормой $\|X\| = \sup_{\|x\| \leq 1} \|Xx\|$, $x \in H$.

Также введём в рассмотрение пространство Гильберта – Шмидта $\sigma_2(H) \subset End H$, являющееся двусторонним идеалом операторов из алгебры $End H$. В $\sigma_2(H)$ вводится стандартная норма $\|X\|_2 = \text{tr}(XX^*)$, где через $\text{tr}(XX^*)$ обозначен след оператора $XX^* \in \sigma_1(H)$, $\sigma_1(H)$ – двусторонний идеал ядерных операторов из алгебры $End H$ с нормой $\|X\|_1 = \sup_{n \in \mathbb{Z}} s_n$ и последовательность (s_n) – это последовательность s – чисел оператора $X \in \sigma_1(H)$.

Скалярное произведение в гильбертовом пространстве $\sigma_2(H)$ задаётся формулой $(X, Y) = \text{tr}(XY^*)$, $X, Y \in \sigma_2(H)$. Свойства идеалов $\sigma_1(H)$ и $\sigma_2(H)$ операторов из $End H$ изложены, например, в [1]. Отметим, что $B \in End H$, $B \in \sigma_2(H)$ и $\|B\|$ определяется величиной $\|v\| \cdot \|u\|$.

Любому оператору $X \in End H$ мы будем ставить в соответствие две матрицы: числовую, в стандартном ортонормированном базисе из собственных векторов оператора A $X \sim (x_{ij})$, $x_{ij} = (Xe_j, e_i)$, $i, j \in \mathbb{Z}$; и операторную, составленную из элементов $X \sim (P_i X P_j)$, $i, j \in \mathbb{Z}$. Отметим, что в пространстве $\sigma_2(H)$ можно ввести эквивалентную норму (с учётом дизъюнктивности системы проекторов $P_i, i \in \mathbb{Z}$) $\|X\|_2^2 = \sum_{i, j \in \mathbb{Z}} \|P_i X P_j\|^2$. Матрица оператора B состоит из элементов $\beta \sim (\hat{u}(n) \overline{\hat{v}(m)})$, $n, m \in \mathbb{Z}$, где $\hat{u}(n)$ и $\hat{v}(n)$, $n \in \mathbb{Z}$, – коэффициенты Фурье векто-

ров u и v в базисе $(e_n, n \in \mathbb{Z})$ (векторы u и v имеют ряды Фурье $u(t) \sim \sum_{n \in \mathbb{Z}} \hat{u}(n) e^{i \frac{2\pi n}{\omega} t}$, $v(t) \sim \sum_{n \in \mathbb{Z}} \hat{v}(n) e^{i \frac{2\pi n}{\omega} t}$).

Далее перейдём к определению используемых в работе весовых операторных пространств. Наряду с $End H$ рассмотрим пространство $End_1 H$ операторов, имеющих матрицы с суммируемыми диагоналями. Оператор $\mathcal{E} \in End H$ отнесём к $End_1 H$, если конечна величина $\|\mathcal{E}\|_1 = \sum_{p \in \mathbb{Z}} \max_{i-j=p} \|P_i \mathcal{E} P_j\| < \infty$, которая полагается за норму в $End_1 H$. Так как $\max_{i-j=p} \|P_i \mathcal{E} P_j\|$ является нормой p -й диагонали матрицы оператора $\mathcal{E} \in End H$, то такие операторы и называются операторами, имеющими матрицы с суммируемыми диагоналями.

В рассматриваемом случае оператор B принадлежит $End_1 H$, если $\sum_{p \in \mathbb{Z}} \max_{i-j=p} |\hat{u}(i) \overline{\hat{v}(j)}| < \infty$, очевидно, $\|B\|_1 = \sum_{p \in \mathbb{Z}} \max_{i-j=p} |\hat{u}(i) \overline{\hat{v}(j)}|$. Свойства $End_1 H$ и его использование в методе подобных операторов см. в [2].

Кроме весового операторного пространства $End_1 H \subset End H$, введём далее ещё два весовых пространства $\sigma_{2,\alpha}(H)$ и $\sigma_2(H, \delta, \xi)$, являющихся подпространствами идеала $\sigma_2(H)$.

Начнём с $\sigma_{2,\alpha}(H)$. Пусть $X \in \sigma_2(H)$ – ненулевой оператор, для него введём двустороннюю последовательность

$$\alpha_n(X) = \|X\|_2^{-\frac{1}{2}} \max \left\{ \left(\sum_{|k| \geq n} \|P_k X\|_2^2 \right)^{\frac{1}{4}}, \left(\sum_{|k| \geq n} \|X P_k\|_2^2 \right)^{\frac{1}{4}} \right\}, n \in \mathbb{Z}.$$

Последовательность $\alpha : \mathbb{Z} \rightarrow \mathbb{R}$ отвечает за скорость убывания элементов матрицы оператора X по строкам и столбцам, она имеет ряд свойств, которые можно найти, например, в [3-5]. Для $X \in \sigma_2(H)$ введём оператор F_X формулой $F_X = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \alpha_n(X) P_n$, он является самосопряжённым компактным оператором, $F_X \in End H$, функций от оператора A и его норма равна 1.

Положим $F = F_B$ и $\alpha_n = \alpha_n(B)$, $n \in \mathbb{Z}$. Определим $\sigma_{2,\alpha}(H)$ как пространство операторов, таких, что $X = X_l F$, $X = F X_r$, $X_l, X_r, X \in \sigma_2(H)$, с нормой $\|X\|_{2,\alpha} = \max \{ \|X_r\|_2, \|X_l\|_2 \}$. Отметим, что, очевидно, $B \in \sigma_{2,\alpha}(H)$, так как $B_l = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{1}{\alpha_n} B P_n$, $B_r = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{1}{\alpha_n} P_n B$. Впервые пространство $\sigma_{2,\alpha}(H)$ было введено в [3], а версия метода подобных операторов, использующая это пространство, окончательно оформилась в [4, 5].

Перейдём к описанию ещё одного, последнего, весового пространства операторов $\sigma_2(H, \delta, \xi) \subset \sigma_2(H) \subset End H$. Пусть $\delta, \xi \in l_2(\mathbb{Z})$ – последователь-

ности положительных чисел. Пусть $X \in \sigma_2(H)$ и $\|P_i X P_j\|_2 \leq c \delta_i \xi_j$, $c > 0$ – константа, $i, j \in \mathbb{Z}$. Такой оператор X отнесём к подпространству $\sigma_2(H, \delta, \xi)$ и норма в этом подпространстве определяется формулой $\|X\|_{\xi\delta} = \inf \{c > 0 : \|P_i X P_j\|_2 \leq c \delta_i \xi_j\}$. Такое подпространство было впервые введено в [6], там же можно найти его основные свойства.

Отметим работу [7], в которой также рассматривались и использовались различные, и не только вышеперечисленные, весовые операторные подпространства из алгебры ограниченных операторов.

Метод подобных операторов

Изложим кратко метод исследования – метод подобных операторов в адаптированном к рассматриваемым операторам виде. Более подробно метод можно посмотреть, например, в [2-8]. Мы будем опираться, в основном, на [4].

В этом параграфе через $A : D(A) \subset H \rightarrow H$ обозначен линейный замкнутый нормальный оператор, действующий в комплексном гильбертовом пространстве H и имеющий плотную в H область определения $D(A)$, спектр $\sigma(A)$ и непустое резольвентное множество $\rho(A)$.

Определение 1. Два линейных оператора $A_1 : D(A_1) \subset H \rightarrow H$ и $A_2 : D(A_2) \subset H \rightarrow H$ называются подобными, если существует такой непрерывно обратимый оператор $U \in \text{End } H$, что $UD(A_2) = D(A_1)$ и

$$A_1 U x = U A_2 x, x \in D(A_2). \quad (1)$$

Оператор U называется оператором преобразования оператора A_1 в оператор A_2 .

Также оператор U называется сплетающим оператором, и, говорят, что он сплетает операторы A_1 и A_2 . Отметим, что подобные операторы являются частным случаем сплетаемых операторов. В случае сплетаемых операторов должно выполняться равенство (1), но оператор U не обязан быть обратим или ограничен [9]. Также подобные операторы являются частным случаем эквивалентных операторов (см. [10]), формулу (1) для подобных операторов можно переписать в виде $A_1 = U A_2 U^{-1}$, а в случае эквивалентных операторов операторы A_1 и A_2 связаны равенством $A_1 = U A_2 V$, $VD(A_1) = D(A_2)$, где $U, V \in \text{End } H$ – обратимые операторы.

Свойства подобных операторов можно найти в [2-8].

Далее рассмотрим оператор $A - B$, где $B \in \text{End } H$, такой оператор будем называть возмущённым оператором, оператор A с известными спектральными свойствами будем называть невозмущённым оператором, а ограниченный оператор B – возмущением. Отметим, что в общей схеме метода подобных опера-

торов возмущение не обязано быть ограниченным, но мы приводим не самую общую схему, а адаптированную к изучаемым операторам.

Следующим понятием, и самым важным, метода подобных операторов является определение допустимой тройки.

Определение 2 [2-8]. Пусть $M \subset \text{End } H$ – линейное подпространство (возможно совпадающее с $\text{End } H$), $J : M \rightarrow M$, $\Gamma : M \rightarrow \text{End } H$ – линейные операторы. Тройка (M, J, Γ) называется допустимой для невозмущённого оператора A , а подпространство M – пространством допустимых возмущений, если:

- 1) M – банахово пространство со своей нормой $\|X\|_*$;
- 2) $J, \Gamma \in \text{End}(\text{End } H)$ и $J^2 = J$;
- 3) $(\Gamma X)D(A) \subset D(A)$ и имеют место равенства

$$A\Gamma Xx - \Gamma XAx = (X - JX)x, x \in D(A), X \in M,$$

и $\Gamma X \in \text{End } H$ – единственное решение уравнения $A Y - Y A = X - JX$, удовлетворяющее условию $JY = 0$;

4) $X\Gamma Y, (\Gamma X)Y \in M$ для всех $X, Y \in M$ и $\exists \gamma > 0$, такая, что $\|\Gamma\| \leq \gamma > 0$, $\max \{ \|X\Gamma Y\|_*, \|(\Gamma X)Y\|_* \} \leq \gamma \|X\|_* \|Y\|_*$;

5) $J(\Gamma X J Y) = 0$, для всех $X, Y \in M$;

6) для любых $X \in M$ и $\varepsilon > 0$ существует такое $\lambda_\varepsilon \in \rho(A)$, что $\|X(A - \lambda_\varepsilon I)^{-1}\| < \varepsilon$.

Теорема 1 [2-8]. Пусть выполнено условие $4\gamma \|B\|_* \|J\| < 1$. Тогда возмущённый оператор $A - B$ подобен оператору $A - JX_0$. Оператор $X_0 \in M$ есть решение уравнения

$$X = B\Gamma X - (\Gamma X)JB - (\Gamma X)J(B\Gamma X) + B = \Phi(X), \quad (2)$$

причём решение X_0 ищется методом простых итераций, где $X_1 = B$, $X_2 = B\Gamma B - (\Gamma B)JB - (\Gamma B)J(B\Gamma B) + B$. Соответствующее отображение $\Phi : M \rightarrow M$ есть сжимающее отображение в шаре $\{X \in M : \|X - B\|_* \leq 3\|B\|_*\}$.

Основные результаты

Вернёмся к оператору L . Мы его с помощью преобразования подобия будем приводить к оператору $A - JX_0$, имеющему диагональную или блочно-диагональную матрицу. Если нас интересует приведение к оператору с диагональной матрицей, то нужно, согласно теореме 1 и соответствующим теоремам из [2-8], ставить условие малости нормы оператора B в соответствующем рассматриваемом операторном пространстве. Если же нас интересует приведение оператора L к оператору, имеющему блочно-диагональную матрицу, то есть матрицу, у которой ненулевыми являются центральный блок размера

$(2n+1) \times (2n+1)$ и главная диагональ, а остальные элементы равны нулю, то удобно рассматривать B как элемент пространства $\sigma_{2,\alpha}(H)$ и тогда условие малости нормы B не нужно.

Отметим также, что B может принадлежать всем описанным выше пяти пространствам операторов, причём для пространства $\sigma_2(H, \delta, \xi)$ последовательности ξ и δ строятся по коэффициентам Фурье функций v и u .

Построим трансформаторы J, Γ , опираясь на [4, 5, 11]. Отметим вначале, что в [11] рассматривается, также как и в этой работе, дифференциальный оператор первого порядка, но с другим типом возмущений.

Пусть оператор $X \in \text{End } H$ имеет матрицу $(X_{ij}) = (P_i X P_j)$, $i, j \in \mathbb{Z}$. Тогда,

$$\text{согласно [4, 5, 11], } (JX)_{ij} = \begin{cases} X_{ij}, & i = j, \\ 0, & i \neq j, \end{cases} \quad (\Gamma X)_{ij} = \begin{cases} \frac{X_{ij}}{\lambda_i - \lambda_j}, & i \neq j, \\ 0, & i = j. \end{cases}$$

Напомним, что $P_{(n)} = \sum_{|i| \leq n} P_i$. Рассмотрим также операторы $J_n X = P_{(n)} X P_{(n)} + \sum_{|i| > n} P_i X P_i$, $\Gamma_n X = \Gamma X - P_{(n)} \Gamma X P_{(n)}$.

Из результатов работ [2-7] вытекает

Теорема 2. Тройки $(\text{End } H, J, \Gamma)$, $(\text{End}_1 H, J, \Gamma)$, $(\sigma_2(H), J, \Gamma)$, $(\sigma_{2,\alpha}, J_n, \Gamma_n)$, $(\sigma_2(H, \xi, \delta), J, \Gamma)$ являются допустимыми тройками для оператора A .

Заметим, что это довольно редкая ситуация, когда для оператора можно построить пять допустимых троек.

Теорема 3. При выполнении одного из условий:

$$1) 4\|u\| \cdot \|v\| < \frac{2\pi}{\omega};$$

$$2) 4\|B\|_{\delta\xi} < \frac{2\pi}{\omega} \left(\sum_{i \in \mathbb{Z}} \xi_i \delta_i \right)^{-1};$$

$$3) 4 \sum_p \max_{i=j} \|P_i B P_j\| \leq \frac{2\pi}{\omega}$$

оператор $A - B$ подобен оператору $A - P_i X P_i$, имеющему диагональную матрицу, где X – решение уравнения (2), причём при выполнении условия 1) $X \in \sigma_2(H)$, при выполнении условия 2) $X \in \sigma_2(H, \delta, \xi)$, при выполнении условия 3) $X \in \text{End}_1 H$.

Замечание. Условия, аналогичные условиям теоремы 3, можно легко сформулировать и для случая $X \in \text{End } H$: $4c\|u\| \|v\| \leq \frac{2\pi}{\omega}$. Но так как невозможный оператор A не является самосопряжённым, то точное значение константы c неизвестно, а известны лишь её оценки, например, $c \leq 5$.

Теорема 4. Существует такое $k \geq 0$, что оператор L подобен блочно-диагональному оператору $A - P_{(k)} X_* P_{(k)} - \sum_{|i| > k} P_i X_* P_i$, где $X_* \in \sigma_{2,\alpha}(H) \subset \sigma_2(H)$ – решение уравнения метода подобных операторов (2).

Отметим, что так как спектры подобных операторов совпадают, то в условиях теоремы 2 $\sigma(L) = \sigma(A - JX_0)$, где первым приближением к $X_0 \in M$ является оператор B , $\sigma(A - JB) = (\lambda_n - b_{nn})$, $n \in \mathbb{Z}$, и есть в методе подобных операторов оценки отклонений собственных значений оператора $A - JX_0$ от оператора $A - JB$, использующие величину γ из определения 2.

Отметим также, что для оценок собственных значений, как правило, не нужны весовые пространства $End_1 H$ и $\sigma_2(H, \delta, \xi)$. Пространство же $\sigma_{2,\alpha}(H)$ (и теорема 3) позволяет находить асимптотику собственных значений, начиная с некоторого (довольно большого) номера n ($\lambda_{\pm n}$). И его преимущество именно в отсутствии условия на малость возмущения B .

Весовые же пространства удобно использовать при оценке собственных векторов. Из равенства $\tilde{e}_n = (I + \Gamma X_0) e_n$, $n \in \mathbb{Z}$, где e_n – собственные векторы оператора A , \tilde{e}_n – собственные векторы оператора $L = A - B$. Таким образом, из принадлежности оператора X_0 весовому операторному пространству можно получить характеристики вектора \tilde{e}_n .

Теорема 5. В условиях теоремы 4 собственные значения $\bar{\lambda}_n$ оператора L имеют асимптотическое представление $\bar{\lambda}_n = an + \varepsilon_n$, $|n| > k$, где последовательность $\varepsilon_n \in l_1$, $|n| > k$.

Теорема 6. Собственные векторы \tilde{e}_n , $|n| > k$, оператора L удовлетворяют оценке $\|\tilde{e}_n - e_n\| \leq \varepsilon'_n$, $|n| > k$, где $\varepsilon'_n \in l_2$, и образуют в пространстве l_2 базис Бари и, в частности, базис Рисса. При этом при выполнении условия 2) теоремы 3 они имеют разложение в ряды Фурье в виде

$$\tilde{e}_n = e_n + \sum_{\substack{i \neq n \\ i \in \mathbb{Z}}} \hat{e}_n(i) e_i, \quad (3)$$

где коэффициенты Фурье \hat{e}_n допускают оценку $|\hat{e}_n| \leq c \delta_i \xi_i$, $n \in \mathbb{Z}$.

Теорема 7. Пусть выполнено условие 3) теоремы 3. Тогда в разложении (3) последовательность коэффициентов Фурье суммируема.

Литература

1. Гохберг И.Ц., Крейн М.Г. Введение в теорию несамосопряжённых операторов в гильбертовом пространстве. М.: Наука. 1965. 448 с.
2. Баскаков А.Г., Гаркавенко Г.В., Ускова Н.Б. О матрицах с суммируемыми диагоналями // Итоги науки и техники. Соврем. матем. и её прил. Темат. обзоры. 2021. Т. 194. С. 23-37.

3. Баскаков А.Г., Дербушев А.В., Щербаков А.О. Метод подобных операторов в спектральном анализе несамосопряжённого оператора Дирака с негладким потенциалом // Изв. РАН. Сер. матем. 2011. Т. 75, № 3. С. 3-28.
4. Baskakov A.G., Krishtal I.A., Uskova N.B. Similarity techniques in the spectral analysis of perturbed operator matrices // Journal of Mathematical Analysis and Applications. 2019. V. 477, N. 2. P. 930-960.
5. Баскаков А.Г., Криштал И.А., Ускова Н.Б. Метод подобных операторов в спектральном анализе операторных бесконечных матриц // Прикладная математика и физика. 2020. Т. 52, № 2. С. 71-85.
6. Баскаков А.Г. Спектральный анализ относительно конечномерных возмущений спектральных операторов // Изв. вузов. Матем. 1991. № 1. С. 3-11.
7. Ускова Н.Б. Матричный анализ спектральных проекторов возмущённых самосопряжённых операторов // Сиб. элект. матем. изв. 2019. Т. 16. С. 369-405.
8. Шелковой А.Н. Спектральные свойства дифференциального оператора второго порядка, определяемого нелокальными краевыми условиями // Математическая физика и компьютерное моделирование. 2018. Т. 21, № 4. С. 18-33.
9. Ситник С.М., Шишкина Э.Л. Метод операторов для дифференциальных уравнений с операторами Бесселя. М.: Физматлит. 2019. 246 с.
10. Баскаков А.Г. Исследование линейных дифференциальных уравнений методами спектральной теории разностных операторов и линейных отношений // Успехи математических наук. 2013. Т. 68, № 1 (409). С. 77-128.
11. Баскаков А.Г., Криштал И.А., Ускова Н.Б. Метод подобных операторов в исследовании спектральных свойств возмущённых дифференциальных операторов первого порядка // Итоги науки и техники. Современ. матем. и её прил. Темат. обзоры. 2019. Т. 171. С. 3-18.

FIRST ORDER DIFFERENTIAL OPERATORS WITH PERTURBATION BY AN OPERATOR OF RANK ONE

N.B. Uskova, A.N. Shelkovoy

Voronezh State Technical University

Abstract: using the method of similar operators, first-order differential operators perturbed by an operator of rank one are studied. By similarity transformation they are reduced to diagonal (block-diagonal) form. Estimates of the eigenvalues and eigenvectors of this operator are given.

Keywords: operator spectrum, method of similar operators, first order differential operator, unperturbed operator, perturbation.

ЭФФЕКТ УВЛЕЧЕНИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА КНОИДАЛЬНОЙ ВОЛНОЙ В ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СВЕРХРЕШЕТКЕ

С.В. Крючков^{1,2}, Е.И. Кухарь², В.В. Тарасов²

¹ Волгоградский государственный социально-педагогический университет

² Волгоградский государственный технический университет

vlad-tarasov-2000@list.ru

Аннотация: в рамках приближения времени релаксации вычислена плотность тока увлечения носителей заряда кноидальной волной, распространяющейся в полупроводниковой сверхрешетке. Рассмотрены случаи линейной и круговой поляризации волны. Исследована зависимость плотности тока увлечения от эллиптического модуля.

Ключевые слова: сверхрешетка, эффект увлечения, кноидальная волна, эллиптический модуль

Введение

В настоящее время в области физики нелинейных систем активно изучаются как теоретически, так и экспериментально так называемые кноидальные электромагнитные (ЭМ) волны [1-5]. Одной из возможностей генерации таких волн является использование полупроводниковых сверхрешеток (СР) в качестве рабочей среды генераторов. Известно, что потенциал ЭМ поля в СР подчиняется уравнению sine-Gordon, которое в качестве общего периодического решения имеет эллиптические функции Якоби [6]. Для детектирования кноидальных волн может быть использован эффект увлечения носителей заряда. Последний с квазиклассической точки зрения обязан действию силы Лоренца на свободные заряды со стороны ЭМ поля волны. В случае синусоидальных волн, распространяющихся в СР данный эффект изучался в ряде работ [7-9]. В [9], например, показана возможность смены знака для плотности тока увлечения, в условиях дополнительного постоянного поля. Ниже вычисляется плотность тока увлечения носителей заряда кноидальной волной, распространяющейся вдоль оси СР. Рассматриваются случаи круговой и линейной поляризации волны, а также ситуация, при которой напряженность поля волны имеет постоянную составляющую.

1. Круговая поляризация волны

Направим ось Oz вдоль оси СР. Тогда вектор напряженности электрического поля кноидальной волны ориентирован параллельно плоскости xu и меняется по закону:

$$\vec{E} = -i\vec{E}_0 \operatorname{cn}(\omega t, \kappa) + j\vec{E}_0 \operatorname{sn}(\omega t, \kappa), \quad (1)$$

где $\kappa = \alpha e E_0 d / 2\hbar\omega$ – эллиптический модуль ($\kappa < 1$), d – период СР, ω – плазменная частота, $\alpha = \sqrt{\beta^{-2} - 1}$, β – скорость волны, измеренная в единицах ско-

рости света c , $\text{cn}(\theta, \kappa)$, $\text{sn}(\theta, \kappa)$ – эллиптические функции Якоби. Для эллиптических функций используем известные ряды:

$$\text{cn}(\omega t, \kappa) = \frac{2\pi}{\kappa K(\kappa)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{q^{n+1/2}}{1+q^{2n+1}} \cos(2n+1)\Omega t. \quad (2)$$

$$\text{sn}(\omega t, \kappa) = \frac{2\pi}{\kappa K(\kappa)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{q^{n+1/2}}{1-q^{2n+1}} \sin(2n+1)\Omega t, \quad (3)$$

Здесь $K(\kappa)$ – полный эллиптический интеграл первого рода,

$$\Omega = \frac{\pi\omega}{2\alpha K(\kappa)}, \quad q(\kappa) = \exp\left(-\frac{\pi K(\sqrt{1-\kappa^2})}{K(\kappa)}\right). \quad (4)$$

Для расчета плотности тока увлечения носителей заряда кноидальной волной используем одноминизонную модель, а электронный газ в косинус-минизоне считаем невырожденным. Для достаточно низких температур (порядка точки кипения жидкого азота) можно пренебречь температурной зависимостью тока увлечения (усредненного по времени и ансамблю частиц) и записать вместо [9] следующее выражение:

$$j_z = j_0 \int_0^{\infty} \langle \Phi(t, \tau\xi) \rangle e^{-\xi} d\xi, \quad (5)$$

где усреднение проводится по периоду волны, а также вводятся следующие обозначения: $j_0 = n_0 e \Delta d / \hbar$, n_0 – концентрация свободных носителей заряда в минизоне,

$$\Phi(t, \tau\xi) = \sin\left(\gamma \left(\frac{ed}{c\hbar}\right)^2 (\vec{A}(t) - \vec{A}(t - \tau\xi))^2\right), \quad (6)$$

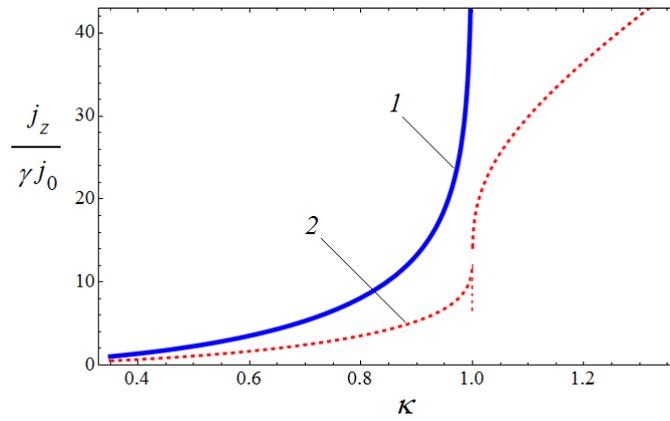
$\vec{A}(t)$ – векторный потенциал ЭМ поля волны, $\gamma = \hbar/2mcd$, m – значение эффективной массы электрона в поперечном по отношению к оси СР направлении. Для стандартных значений параметров $d = 10^{-6}$ см, $m = 10^{-28}$ г имеем $\gamma \sim 10^{-4}$, что позволяет вычислять интеграл (6) в линейном по параметру γ приближении. Расчеты дают следующий результат:

$$j_z = \gamma j_0 \Omega^2 \tau^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n^2 + b_n^2}{1 + (2n+1)^2 \Omega^2 \tau^2}, \quad (7)$$

где

$$a_n = \frac{8q^{n+1/2}}{1+q^{2n+1}}, \quad b_n = \frac{8q^{n+1/2}}{1-q^{2n+1}}. \quad (8)$$

На рисунке сплошной линией показана зависимость плотности тока от эллиптического модуля, построенная по формуле (7). Интервал значений κ выбран так, чтобы линейное приближение по аргументу синуса в формуле (6) было оправдано.



Зависимость плотности тока увлечения от эллиптического модуля, (1) – круговая поляризация, (2) – линейная поляризация

2. Линейная поляризация волны

Пусть теперь напряженность электрического поля кноидальной волны осциллирует вдоль оси Ox : $\vec{E} = -\vec{i} E_0 \operatorname{cn}(\omega t, \kappa)$. Тогда вместо (7) имеем:

$$j_z = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\gamma j_0 \Omega^2 \tau^2 a_n^2}{1 + (2n+1)^2 \Omega^2 \tau^2}, \quad (9)$$

Зависимость плотности тока (9) от эллиптического модуля показана на рисунке пунктирной линией. Видно, что при равных амплитудах линейной поляризации соответствует меньший ток увлечения чем круговой поляризации. Кроме того, вблизи $\kappa = 1$ следует ожидать резкий спад плотности тока, что свидетельствует о вырождении при $\kappa = 1$ периодической волны в уединенный ЭМ импульс.

3. Случай $\kappa > 1$

Для эллиптического модуля $\kappa > 1$ зависимость напряженности электрического поля от времени имеет постоянную составляющую [6]: $\vec{E} = -\vec{i} E_0 \operatorname{dn}(\kappa \omega t, \kappa^{-1})$, где

$$\operatorname{dn}(\kappa \omega t, \kappa^{-1}) = \frac{\pi}{2K(\kappa^{-1})} + \frac{2\pi}{K(\kappa^{-1})} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{q_1^n}{1 + q_1^{2n}} \cos 2n\Omega_1 t. \quad (10)$$

$$\Omega_1 = \frac{\pi \kappa \omega}{2\alpha K(\kappa^{-1})}, \quad q_1(\kappa) = q(\kappa^{-1}). \quad (11)$$

Вычисления, выполненные с помощью (5), дают:

$$j_z = \gamma j_0 \left(4\Omega_1 \tau + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Omega_1^2 \tau^2 c_n^2}{1 + 4n^2 \Omega_1^2 \tau^2} \right), \quad (12)$$

где $c_n = 8q_1^n (1 + q_1^{2n})^{-1}$. График зависимости плотности тока от эллиптического модуля для случая $\kappa > 1$ показан на рисунке пунктирной линией.

Заключение

Выше в рамках одноминизонной модели и приближения постоянного времени релаксации вычислена плотность тока увлечения носителей заряда кноидальной волной, распространяющейся в полупроводниковой СР. Зависимость плотности тока от эллиптического модуля κ показана на рисунке, с помощью которого можно сделать следующие выводы:

- 1) при равных амплитудах волны круговой поляризации отвечает больший ток, чем для линейной поляризации;
- 2) вблизи значения $\kappa = 1$ следует ожидать резкий спад тока увлечения, что свидетельствует о вырождении волны в уединенный ЭМ импульс.

Литература

1. Hattam, L. / L. Hattam // *Physica D*. – 2017. – V. 348. – P. 44.
2. Dzedolik, I.V. / I.V. Dzedolik, V. Pereskokov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – V. 737. P. 012006.
3. Leblond, H. / H. Leblond, C. Ciret // *Journal of Optics*. – 2021. – V. 23. P. 125502.
4. Hofer, M.A. / M.A. Hofer // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. – 2023. – V. 56. – P. 185701.
5. Hohmann, H. / H. Hohmann, T. Hofmann, T. Helbig, S. Imhof, H. Brand, L.K. Upreti, A. Stegmaier, A. Fritzsche, T. Muller, U. Schwingenschlogl, C.H. Lee, M. Greiter, L.W. Molenkamp, T. Kießling, R. Thomale. // *Physical Review Research*. – 2023. – V. 5. P. L012041.
6. Басс, Ф.Г. / Высокочастотные свойства полупроводников со сверхрешетками / Ф.Г. Басс, А.А. Булгаков, А.П. Тетервов. – Москва: Наука, 1989. – 288 с.
7. Эпштейн, Э.М. / Э.М. Эпштейн // *Известия вузов. Радиофизика*. – 1981. – Т. 24. – С. 514.
8. Крючков, С.В. / С.В. Крючков, А.И. Шаповалов // *Оптика и спектроскопия*. – 1996. – Т. 81. – С. 336.
9. Крючков, С.В. / С.В. Крючков, Е.И. Кухарь, Е.С. Сивашова // *ФТТ*. – 2008. – Т. 50. – В. 6. – С. 1102.

THE DRAG EFFECT OF CHARGE CARRIERS DUE TO CNOIDAL WAVE IN A SEMICONDUCTOR SUPERLATTICE

S.V. Kryuchkov^{1,2}, E.I. Kukhar², V.V. Tarasov²

¹ Volgograd State Socio-Pedagogical University

² Volgograd State Technical University

Abstract: the current density of charge carriers dragged by the cnoidal wave propagating through the semiconductor superlattice has been calculated within the relaxation time approximation. The cases of linear and circular polarization of the wave have been considered. The dependence of the current density on the elliptical modulus has been studied.

Keywords: superlattice, Drag effect, Cnoidal wave, Elliptic modulus.

ОЦЕНКА ДИССИПАТИВНЫХ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЙ ПРИ ТЕЧЕНИИ ТЕРМОВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ В КОЛЬЦЕВОМ ЗАЗОРЕ РОТАЦИОННОГО ВИСКОЗИМЕТРА

А.А. Хвостов¹, В.И. Ряжских¹, А.В. Иванов², А.А. Журавлев²

¹Воронежский государственный технический университет

²Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж
khvtol1974@yandex.ru

Аннотация: рассматривается нестационарное, неизотермическое, ламинарное течение несжимаемой неньютоновской жидкости в кольцевом зазоре ротационного вискозиметра с учетом диссипации механической энергии. Представлено влияние кинематических и тепловых условий на величину диссипативного нагрева жидкости. Отмечена возможность нивелирования теплового эффекта при ротационной вискозиметрии неньютоновских сред.

Ключевые слова: неньютоновская жидкость, диссипация, модель Карро.

В различных отраслях промышленности для определения динамической вязкости неньютоновских материалов широко используются ротационные вискозиметры (реометры) различных конструкций, наиболее распространенными среди которых являются коаксиально-цилиндрические. Несмотря на известные достоинства [1, 2], такие реометры имеют ряд недостатков, одним из которых является диссипативный нагрев исследуемого материала вследствие действия сил вязкого трения [1-4].

Диссипативные тепловыделения приводят к неизотермичности условий измерения вязкости [1], а в случае анализа термовязких жидкостей – к существенному снижению вязкости [4], что, в свою очередь, оказывает влияние на характер течения жидкости в реометре. Так, Г. Шрамм отмечает [3], что повышение температуры некоторых жидкостей на 1 градус приводит к снижению их вязкости в среднем на 10 %. Кроме того, диссипативный нагрев некоторых термолабильных сред при их ротационной вискозиметрии может привести к нежелательным физико-химическим изменениям исследуемого продукта (подвулканизация, химическое разложение полимеров, клейстеризация зерен крахмала, денатурация и коагуляция белков пищевых сред и пр.).

Известные экспериментальные и теоретические результаты о диссипативном нагреве в ротационных вискозиметрах (А.Г. Мержанов, А.П. Посецельский, А.М. Столин, А.С. Штейнберг, Р.Н. Вельтман, П.Н. Кун, А.Я. Малкин, С.М. Тарг, Г. Шлихтинг, Т.Я. Гораздовский, С.А. Регирер, Г. Цайбинг и др.), несмотря на некоторые различия, убедительно указывают на важность учета теплового эффекта при ротационной вискозиметрии, особенно при высоких скоростях (напряжениях) сдвига.

При ротационной вискозиметрии, сопряженной с диссипативным нагревом, существенную роль играют условия отвода тепловыделений вращающимся ротором и системой охлаждения вискозиметра. В случае теплоизоляции коаксиального зазора с обеих сторон наблюдается линейный рост температуры [3]. Наиболее распространенным тепловым режимом является повышение температуры до некоторого предела, когда диссипативные тепловыделения уравновешиваются теплоотводом [1]. В более редких случаях некомпенсированного теплоотвода наблюдается резкое увеличение температуры, что приводит к тепловой неустойчивости (явление теплового взрыва) [1].

Существующие вискозиметры имеют системы термостатирования, однако они не учитывают динамику диссипативного нагрева и требуется соответствие величины снимаемого теплового потока и генерируемого вследствие вязкой диссипации, что требует коррекции управляющих воздействий в охлаждающем контуре и регулирования расхода или температуры хладагента.

Таким образом, диссипативные тепловыделения, а также несовершенство (или полное отсутствие) системы охлаждения измерительной ячейки реометра могут явиться причинами существенных ошибок при измерении вязкости ротационными приборами.

В этой связи важным является разработка математической модели неизолированного течения неньютоновской термовязкой жидкости в кольцевом зазоре коаксиально-цилиндрического вискозиметра и проведение на ней вычислительных экспериментов.

Рассмотрим нестационарное, неизотермическое, ламинарное течение несжимаемой неньютоновской жидкости в кольцевом зазоре, образованном двумя коаксиальными цилиндрами, один из которых – внешний (стенка охлаждающего контура) с диаметром $d_{вн}$ – неподвижный, а второй – внутренний (ротор) с диаметром $d_{нар}$ – приводится во вращение электродвигателем с постоянной угловой скоростью. Таким образом, имеем две сопряжённые области – ротор Θ_1 и кольцевой зазор Θ_2 , заполненный вязкой жидкостью (рис. 1). На внешней границе Ω_2 расчётной области осуществляется конвективный теплообмен вязкой жидкости с потоком хладагента охлаждающей системы (не показана), а на границе Ω_1 осуществляется сопряжение областей по температуре и тепловым потокам. Действием массовых сил, а также тепловой инерционностью стенки охлаждающего контура пренебрегаем.

При заданных условиях и допущениях уравнения сохранения импульса, массы и энергии для расчетных областей Θ_1 и Θ_2 принимают вид [5]:

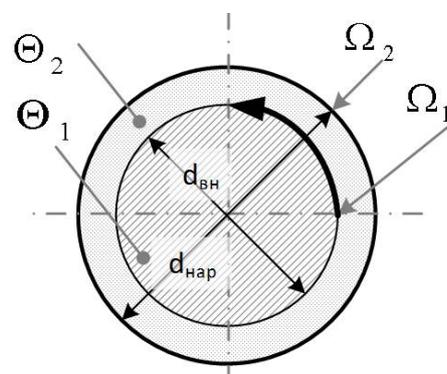


Рис. 1. Расчетная схема моделирования течения в кольцевом зазоре ротационного вискозиметра

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Область } \Theta_2: \quad \rho_l \left[\frac{\partial \mathbf{u}_l}{\partial t} + (\mathbf{u}_l \cdot \nabla) \mathbf{u}_l \right] = -\nabla \cdot P_l \mathbf{I} + 2\nabla \cdot \mu_l(I_2, T_l) \mathbf{D}; \\ \quad \quad \quad \frac{\partial \rho_l}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l \mathbf{u}_l) = 0; \\ \quad \quad \quad \rho_l c_l \frac{\partial T_l}{\partial t} + \rho_l c_l \mathbf{u}_l \cdot \nabla T_l = \nabla \cdot \lambda_l \nabla T_l + \mathbf{T} : \nabla \mathbf{u}_l; \\ \text{Область } \Theta_1: \quad \rho_p c_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \nabla \cdot \lambda_p \nabla T_p, \end{array} \right. \quad (1)$$

где ρ_l, ρ_p – плотность, кг/м³; \mathbf{u}_l – вектор скорости, м/с; P_l – давление, Па; \mathbf{I} – единичный тензор; T_l, T_p – температура, К; c_l, c_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); λ_l, λ_p – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); $\mathbf{T} = 2\mu_l \mathbf{D}$ – тензор вязких напряжений, Па; \mathbf{D} – тензор скоростей деформации, $\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)$; $\mu_l(I_2, T_l)$ – динамическая вязкость жидкости, Па·с, которая зависит от второго инварианта тензора скоростей деформации I_2 ($I_2 = \mathbf{D} : \mathbf{D}$) и температуры. В уравнениях системы (1) индекс l относится к параметрам вязкой жидкости, индекс p – к параметрам ротора.

Начальные условия: $\mathbf{u}_l|_{t=0} = 0, P_l|_{t=0} = 0, T_l|_{t=0} = T_0, T_p|_{t=0} = T_0$ где T_0 – начальная температура вязкой среды и ротора.

Граничные условия на подвижной стенке Ω_1 : $\mathbf{u}_l = U\mathbf{t}$, где U – модуль окружной скорости ротора, \mathbf{t} – тангенциальный вектор; $\frac{\partial T_l}{\partial \mathbf{n}} = \frac{\partial T_p}{\partial \mathbf{n}}, T_l = T_p$, где \mathbf{n} – вектор нормали к границе Ω_1 . Граничные условия на неподвижной стенке Ω_2 : $\mathbf{u}_l = 0; -\lambda_l(T) \nabla T_l = \alpha(T_l - T_c)$, где α – коэффициент теплоотдачи от вязкой среды к хладагенту контура охлаждения, Вт/(м²·К); T_c – температура хладагента, К.

В качестве реологической модели принята модель Карро [6], в которой учтено влияние температуры жидкости на ее вязкость [7]

$$\mu_l = \mu_\infty + \left(A_0 \exp\left(\frac{E}{RT_l}\right) - \mu_\infty \right) \left[1 + 2\lambda^2 I_2 \right]^{\frac{m-1}{2}}, \quad (2)$$

где μ_0 – наименьшая вязкость, Па·с; m – показатель кривизны реологической кривой $\mu_l(I_2)$; λ – величина, обратная критической скорости сдвига, при которой наблюдается резкое снижение вязкости жидкости вследствие разрушения ее структуры при течении, с; A_0 – эмпирический коэффициент, Па·с; E – энергия активации вязкого течения, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Математическая модель течения неньютоновской среды в кольцевом зазоре ротационного вискозиметра (1) – (2) реализована в вычислительном пакете Comsol Multiphysics™. Для решения системы дифференциальных уравнений использовалась адаптивная сетка размером порядка 5000 элементов, метод конечных элементов и прямой решатель на основе алгоритма PARADISO. Для согласования начальных и граничных условий скорость стенки умножалась на сглаженную функцию Хэвисайда с длительностью транзитного перехода 1 с

$$\tilde{\theta}(T) = \theta_{Up} + \frac{\theta_{Low} - \theta_{Up}}{1 + e^{-2s(T-T^*)}}, \quad (5)$$

где θ_{Low} , θ_{Up} – нижнее и верхнее значение параметра в точке перехода.

Вычислительный эксперимент выполнен для геометрических размеров кольцевого зазора ротационного вискозиметра: $R_{нар} = 0,019$ м, $R_{ен} = 0,016$ м. Окружную скорость вращения ротора варьировали в диапазоне от 0,2 до 1,36 м/с. Теплофизические свойства ротора (сталь): $\rho_p = 8000$ кг/м³, $c_p = 500$ Дж/(кг·К), $\lambda_p = 500$ Вт/(м·К). В качестве реологической среды принята помадная конфетная масса кондитерского производства с параметрами [6]: $\mu_\infty = 1,04$ Па·с, $\lambda = 155,6$ с, $m = 0,301$, $A_0 = 0,015$ Па·с, $E = 38350$ Дж/моль. Теплофизические свойства конфетной массы в зависимости от температуры [7]:

$$c_l = -3782,1 + 18,708T, \quad (6)$$

$$\rho_l = 1969,9 - 1,952T, \quad (7)$$

$$\lambda_l = 0,6205 - 0,0008T. \quad (8)$$

Вычислительный эксперимент показал (рис. 2а), что интенсивность диссипативного нагрева всей массы определяется окружной скоростью ротора и вязкостью жидкой среды, а степень нелинейности – теплофизическими и геометрическими параметрами ротора. При снижении окружной скорости до 0,2 м/с изменение температуры за время измерений (порядка 10 с) не превышает 1 – 2 К. Как показал эксперимент, существенный рост температуры в случае скорости вращения выше 0,2 м/с приводит к плавному изменению осреднённой по площади зазора динамической вязкости жидкой среды (рис. 2б), что обуславливает погрешности оценки динамической вязкости по данным измерений без учета температурной поправки. При этом динамика изменения до 10 К за время 10 с сопоставима с инерцией термодатчиков, что затрудняет оперативный контроль температуры и внесение управляющих воздействий в контур охлаждения.

Расчеты показали, что при окружной скорости ротора 0,2 м/с наблюдается увеличение температуры среды на 1,75 К, что приводит к изменению динамической вязкости на 8,86 % (кривая 1, рис. 2). Увеличение окружной скорости ротора до 1,36 м/с вызывает более существенный диссипативный нагрев среды на 12,75 К. При этом относительная ошибка в оценке динамической вязкости составляет 46,89 % (кривая 4, рис. 2).

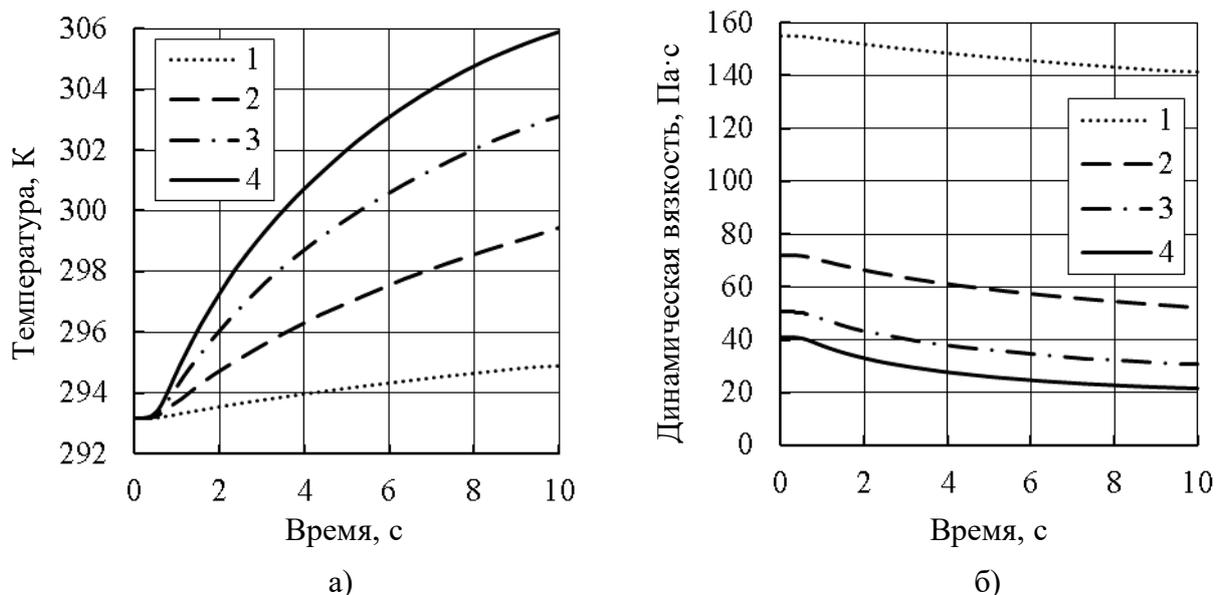


Рис. 2. Изменение температуры (а) и динамической вязкости (б) в коаксиальном зазоре вискозиметра при окружной скорости ротора: 0,2 м/с (кривая 1); 0,6 м/с (кривая 2); 1,0 м/с (кривая 3); 1,36 м/с (кривая 4)

Добиться снижения диссипативного нагрева возможно при использовании контура охлаждения кольцевого зазора вискозиметра. Так, использование в качестве хладагента жидкости с температурой 293 К и обеспечение коэффициента теплоотдачи 250 и 450 Вт/(м²·К) позволяет снизить интенсивность нагрева жидкости в кольцевом зазоре вискозиметра на 2 – 4 К за 10 с (рис. 3).

Проведенные исследования неизоэнтальпического течения неньютоновской термовязкой жидкости в кольцевом зазоре коаксиально-цилиндрического вискозиметра указывают на существенную значимость теплового эффекта вследствие действия сил вязкого трения и возможные способы его нивелирования в ротационной вискозиметрии.

Представленная термогидродинамическая модель и результаты вычислительных экспериментов позволяют провести теплотехнический расчет и оценить эффективность как штатных, так и новых систем термостатирования лабораторных коаксиально-цилиндрических реометров. Кроме того, математическая модель делает возможным синтезировать систему автоматического регулиро-

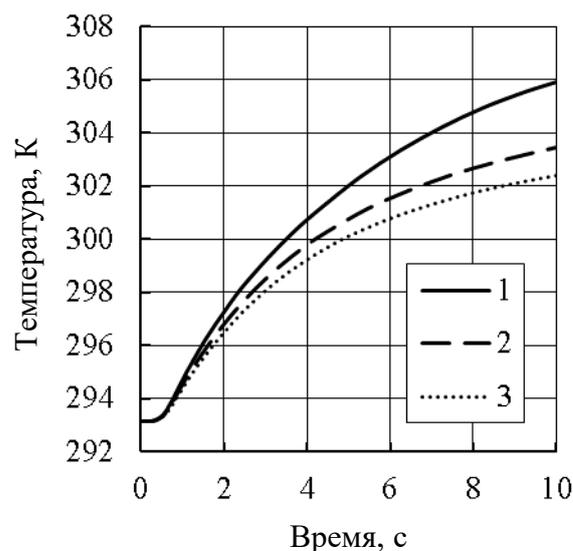


Рис. 3. Изменение температуры в коаксиальном зазоре вискозиметра при коэффициенте теплоотдачи: 0 Вт/(м²·К) (кривая 1); 250 Вт/(м²·К) (кривая 2); 450 Вт/(м²·К) (кривая 3)

вания тепловых режимов ротационной вискозиметрии неньютоновских сред, для которых характерны высокие тепловыделения при сдвиговом течении.

Литература

1. Малкин А. Я. Реология: концепции, методы, приложения / А. Я. Малкин, А. И. Исаев. – СПб.: Профессия, 2007. – 580 с.
2. Bolotov, A & Novikov, V & Novikova, O. (2022). An error analysis of a rheological study of magnetic nanofluids on a rotational viscometer. *Journal of Physics: Conference Series*. 2373 (2): 022014.
3. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / Г. Шрам. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.
4. Урманчеев С.Ф. Об оценке интенсивности тепловыделения при течении термовязкой жидкости / С.Ф. Урманчеев // Многофазные системы. 2020. Т. 15. № 1 – 2. С. 103.
5. Математическое моделирование гидродинамики и теплообмена в движущих жидкостях / под ред. Э.М. Карташова. – СПб.: Лань, 2019. – 208 с.
6. Хвостов А.А. Параметрическая идентификация реологической модели Карро с использованием регуляризации А.Н. Тихонова на основе CFD-модели / А.А. Хвостов, Г.О. Магомедов, В.И. Рязских, А.В. Ковалев, А.А. Журавлев, М.Г. Магомедов // Техника и технология пищевых производств. 2021. Т. 51. № 3. С. 615-627.
7. Хвостов А.А. Термогидродинамический анализ работы валковой формующей машины кондитерского производства на основе CFD-подхода / А.А. Хвостов, О.Р. Дорняк, А.А. Журавлев, Е.А. Татаренков, О.А. Ткачев // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. 2021. № 3 (347). С. 117-130.

EVALUATION OF DISSIPATIVE HEAT RELEASE DURING THE FLOW THERMALLY VISCOUS LIQUID IN THE ANNULAR GAP ROTARY VISCOMETER

A.A. Khvostov¹, V.I. Ryazhskih¹, A.V. Ivanov², A.A. Zhuravlev²

¹Voronezh State Technical University

²Military Educational and Scientific Center of the Air Force “N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin Air Force Academy”, Voronezh

Abstract: the nonstationary, nonisothermal, laminar flow of an incompressible non-Newtonian fluid in the annular gap of a rotary viscometer is considered, taking into account the dissipation of mechanical energy. The influence of kinematic and thermal conditions on the amount of dissipative heating of the liquid is presented. The importance of taking into account the thermal effect in rotational viscometry of non-Newtonian media is noted.

Keywords: non-Newtonian fluid, dissipation, Carreau model.

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ СМЕСЕЙ АЗОТА И КИСЛОРОДА НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ

А.А. Хвостов¹, А.В. Иванов², А.А. Журавлев², А.А. Григорьев²

¹Воронежский государственный технический университет

²Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж
khvtol1974@yandex.ru

Аннотация: рассмотрен алгоритм расчета динамической вязкости азотно-кислородных смесей на линии насыщения. Алгоритм формализован в виде законов Рауля-Дальтона и Антуана для определения состава и температуры кипения смеси, аддитивных законов для определения вязкости жидких и парообразных смесей. Для оценки динамической вязкости азота и кислорода в жидкой и паровой фазах предложены эмпирические соотношения.

Ключевые слова: азот, кислород, низкотемпературная ректификация, вязкость, фазовое равновесие, закон Рауля-Дальтона, уравнение Антуана.

В различных сферах промышленного производства, включая пищевую, химическую, металлургическую и машиностроительную отрасли, для получения чистых азота и кислорода широко используется способ низкотемпературной ректификации атмосферного воздуха [1]. Благодаря незначительному содержанию инертных газов в атмосферном воздухе, его можно рассматривать как бинарную смесь, состоящую из азота и кислорода.

В процессе ректификации происходят сложные тепло- и массообменные процессы между паровой и жидкой фазами. В результате их взаимодействия паровая фаза постепенно обогащается низкокипящим компонентом (азотом), а жидкая фаза обогащается высококипящим компонентом (кислородом). Непрерывное перераспределение азота и кислорода между фазами приводит к изменению температур кипения жидкой и конденсации паровой фаз, что существенно влияет на термодинамические свойства азотно-кислородных смесей.

К числу важнейших физико-химических свойств бинарных смесей азота и кислорода в жидком и парообразном состояниях относится их динамическая вязкость, зависящая от вязкости чистых азота и кислорода, их соотношении в паровой и жидкой фазах, а также температуры (давления) насыщения [1, 2]. Динамическая вязкость чистых компонентов и их бинарных смесей определяет гидродинамику материальных потоков в кипятильнике, испарителе и на контактных устройствах ректификационной установки, а также глубину и интенсивность протекания тепло-массообменных процессов при низкотемпературной ректификации.

Справочные данные о динамической вязкости криогенных продуктов, хотя и отражают качественную картину явления, не являются однозначными, представлены в различных единицах измерения и для узких диапазонов варь-

рования термодинамических условий [2-6]. Использование термодинамических таблиц и диаграмм в инженерной практике является неудобным и не обеспечивает требуемой точности вычислений. Результаты теоретических оценок вязкости, в ряде случаев, демонстрируют их существенное расхождение с экспериментальными данными.

Неполнота и недостоверность данных о динамической вязкости азота и кислорода, табулированное представление (таблицы, графики) и необходимость в их интерполяции для заданных термодинамических условий, приводят к существенным погрешностям вычислений, усложняют анализ, обобщение и использование существующих результатов и методик при автоматизированных вычислениях. Кроме того, нестационарность и неизотермичность процесса ректификации, обусловленные непрерывным перераспределением азота и кислорода по фазам, требуют многократного пересчета физико-химических показателей (в том числе динамической вязкости) азота, кислорода и их смесей в жидком и паровом виде, что, при ручном счете, является трудоемкой операцией.

В этой связи для моделирования и оптимизации низкотемпературной ректификации воздуха необходимо располагать надежными данными о вязкости азота, кислорода и их смесей для заданных термодинамических условий, что требует обобщения известных данных и формализации соответствующих математических моделей, удобных для реализации средствами вычислительной техники с приемлемой ошибкой предсказания расчетных параметров.

Статистический анализ результатов [4-6] позволил обобщить имеющиеся данные о динамической вязкости μ (Па·с) чистых азота и кислорода на линии насыщения в виде многочленов 3-го порядка

$$\mu = (a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3)10^{-7}, \quad (1)$$

где T – температура насыщения, К; a_0, a_1, a_2, a_3 – эмпирические коэффициенты (см. таблицу).

Значения коэффициентов уравнения (1)

Фаза	Продукт	Коэффициенты				Коэффициент парной корреляции	Средняя относительная ошибка, %
		a_0	a_1	a_2	a_3		
Ж	А	20662	-513,3	4,4995	-0,0136	0,9998	2,95
	К	20261	-425,58	3,2221	-0,0084	1,0	3,48
П	А	-677,72	22,694	-0,2358	0,0008	0,9945	4,08
	К	-283,9	9,5657	-0,0902	0,0003	0,9969	6,21

Примечания: Ж – жидкость; П – пар; А – азот; К – кислород.

Значения эмпирических коэффициентов получены согласно методу наименьших квадратов из условия минимизации суммы квадратов отклонений расчетных значений от известных экспериментальных данных [2]. Повышение степени многочленов выше 3-го порядка не приводит к существенному повышению точности аппроксимации. Результаты аппроксимации представлены на рис. 1.

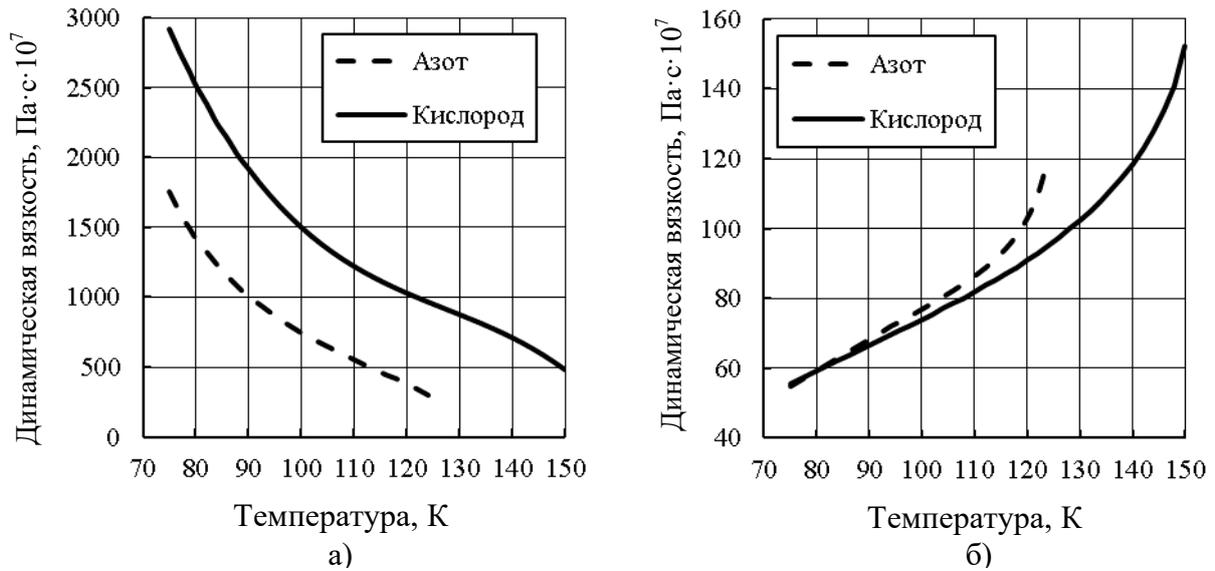


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости азота и кислорода от температуры насыщения: а – жидкая фаза; б – паровая фаза

На линии насыщения динамическая вязкость парообразной μ_n и жидкой $\mu_{жс}$ азотно-кислородной смеси могут быть определены по уравнениям [2, 3]:

$$\mu_n = \frac{y_1 \mu_{n1}}{y_1 + y_2 \Phi_{12}} + \frac{y_2 \mu_{n2}}{y_2 + y_1 \Phi_{21}}; \quad (2)$$

$$\lg \mu_{жс} = x_1 \lg \mu_{жс1} + x_2 \lg \mu_{жс2}, \quad (3)$$

где y_1, y_2 – соответственно, массовая доля азота и кислорода в паровой фазе; x_1, x_2 – соответственно, массовая доля азота и кислорода в жидкой фазе; μ_{n1}, μ_{n2} – соответственно, динамическая вязкость паров азота и кислорода; $\mu_{жс1}, \mu_{жс2}$ – соответственно, динамическая вязкость жидких азота и кислорода; Φ_{12}, Φ_{21} – параметр вязкости, определяется по формулам Вильке

$$\Phi_{12} = \frac{\left[1 + (\mu_{n1}/\mu_{n2})^{1/2} (\mu_{n2}/\mu_{n1})^{1/4}\right]^2}{\left[8(1 + (\mu_{n1}/\mu_{n2}))\right]^{1/2}}; \quad (4)$$

$$\Phi_{21} = \Phi_{12} \frac{\mu_{n2} M_1}{\mu_{n1} M_2}, \quad (5)$$

где M_1, M_2 – соответственно, молярные массы азота и кислорода, кг/моль.

Как следует из (2) и (3), вязкость азотно-кислородных смесей зависит от их состава, для расчета которого можно воспользоваться объединенным законом Рауля-Дальтона с привлечением балансовых соотношений [1, 2]:

$$y_1 = \frac{\alpha x_1}{1 + (\alpha - 1)x_1}; \quad (6)$$

$$x_1 = \frac{y_1}{\alpha - (\alpha - 1)y_1}; \quad (7)$$

$$x_1 + x_2 = 1; \quad y_1 + y_2 = 1, \quad (8)$$

где α – коэффициент относительной летучести, связанный с давлением насыщения P , МПа, соотношением [7]

$$\alpha = 4,09P^{-0,2719}. \quad (9)$$

Температура насыщения азотно-кислородной смеси при постоянном давлении зависит (в неявном виде) от ее состава и давления насыщенных паров каждого чистого компонента. Для двухкомпонентной смеси азота и кислорода применимо уравнение Дальтона [1, 2]

$$P_{01}x_1 + P_{02}x_2 = P, \quad (10)$$

где P_{01} , P_{02} – давление насыщенного пара азота и кислорода, соответственно, МПа.

Связь между давлением и температурой на линии насыщения для чистых азота и кислорода имеет вид уравнения Антуана (рис. 2, [8])

$$\ln P_{01} = 6,7358 - \frac{698,22}{T}, \quad (11)$$

$$\ln P_{02} = 7,0771 - \frac{846,26}{T}, \quad (12)$$

После потенцирования (11) и (12), уравнение (10) примет вид [9]

$$842,0168 \exp\left(-\frac{698,22}{T}\right)x_1 + 1184,528 \exp\left(-\frac{846,26}{T}\right)x_2 = P, \quad (13)$$

здесь учтено, что $x_2 = 1 - x_1$.

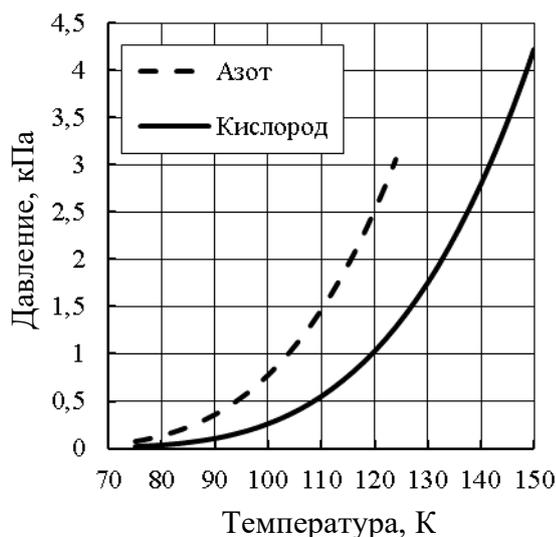


Рис. 2. Зависимость давления насыщения от температуры

Численное решение уравнения (13) позволяет, при известном давлении, рассчитать температуру кипения смеси азота и кислорода заданного состава.

Таким образом методика автоматизированного расчета динамической вязкости смесей азота и кислорода на линии насыщения формализована в виде следующего алгоритма:

1. По заданным значениям давления и концентрации одного из компонентов, по формулам (6) – (8) определяют составы азотно-кислородной смеси в жидкой и паровой фазах.

2. В результате решения уравнения (13) определяют температуру кипения смеси азота и кислорода.

3. По эмпирическому уравнению (1) определяют вязкость чистых криопродуктов на линии насыщения.

4. По уравнениям (2) – (5) определяют вязкости паровой и жидкой азотно-кислородной известного состава при заданном давлении в ректификационной колонне.

Представленные математические соотношения были реализованы в среде Matlab Simulink в виде подпрограммы расчета динамической вязкости паровых и жидких смесей азота и кислорода, что позволило провести имитационное моделирование процесса низкотемпературной ректификации атмосферного воздуха и выбрать оптимальные режимы его проведения [7, 10].

Литература

1. Комиссаров Ю.А. Химическая технология: научные основы процессов ректификации. В 2 ч. Часть 1 : учеб. пособие для академического бакалавриата / Ю. А. Комиссаров, Л. С. Гордеев, Д. П. Вент. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Издательство Юрайт, 2018. – 270 с.
2. Борзенко Е.И. Установки и системы низкотемпературной техники. Автоматизированный расчет и моделирование процессов криогенных установок и систем: учебное пособие / Е.И. Борзенко, А.В. Зайцев. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2006. – 232 с.
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
4. Теплофизические свойства криопродуктов / Л.А. Акулов, Е.И. Борзенко, В.Н. Новотельнов, А.В. Зайцев. – СПб.: Политехника, 2012. – 243 с.
5. Термодинамические свойства азота / В.В. Сычев, А.А. Вассерман, А.Д. Козлов и др. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 352 с.
6. Термодинамические свойства кислорода / В.В. Сычев, А.А. Вассерман, А.Д. Козлов и др. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 312 с.
7. Ряжских В.И. Модель испарителя кубовой жидкости ректификационной колонны воздухоразделительной установки с переменными теплофизическими характеристиками / В.И. Ряжских, А.А. Хвостов, А.А. Журавлев, А.В. Ряжских, О.А. Семенихин // Математические методы в технике и технологиях: сб. тр. Междунар. науч. конф.: в 12 т. Т. 1 / под общ. ред. А.А. Большакова. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2018. – С. 92-95.
8. Ряжских В.И. Расчет давления насыщенных паров криопродуктов по экспериментальным данным / В.И. Ряжских, А.А. Хвостов, А.А. Журавлев, А.В. Ряжских А.В. // Перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении: сб. науч. статей 3-й Всерос. науч.-техн. конф. с межд. участием. / Юго-Зап. гос. ун-т. Курск: ЮЗГУ, 2018. – С. 293 – 296.
9. Казьмин И.А. Расчет температуры кипения азотно-кислородных смесей / И.А. Казьмин, А.В. Иванов, А.А. Журавлев // Воздушно-космические силы. Теория и практика. – 2018. – № 6 (6) – С. 72-82.
10. Хвостов А.А. Математическая модель массообмена на контактных устройствах воздухоразделительной установки / А.А. Хвостов, В.И. Ряжских, А.А. Журавлев, И.А. Казьмин, А.А. Никитченко // Математические методы в технике и технологиях: сб. тр. Междунар. науч. конф.: в 12 т. Т. 1 / под общ. ред. А.А. Большакова. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2018. – С. 102-105.

AUTOMATED VISCOSITY CALCULATION MIXTURES OF NITROGEN AND OXYGEN ON THE SATURATION LINE

A.A. Khvostov¹, A.V. Ivanov², A.A. Zhuravlev², A.A. Grigoriev²

¹Voronezh State Technical University

²Military Educational and Scientific Center of the Air Force “N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin Air Force Academy”, Voronezh

Abstract: an algorithm for calculating the dynamic viscosity of nitrogen-oxygen mixtures on the saturation line is considered. The algorithm is formalized in the form of Raoul and Dalton laws for determining the composition of the mixture and boiling point, additive laws for determining the viscosity of liquid and vaporous mixtures. Empirical correlations are proposed to estimate the dynamic viscosity of nitrogen and oxygen in the liquid and vapor phases.

Keywords: nitrogen, oxygen, rectification, viscosity, phase equilibrium, automated calculation, Raoul-Dalton law, Antoine equations.

МЕТОД ЭФФЕКТИВНОГО НАБОРА ДАННЫХ ДЛЯ ОБУЧЕНИЯ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ В ЗАДАЧЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕЖАТОМНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Д.В. Шейн, Д.В. Завьялов, В.И. Конченков

Волгоградский государственный технический университет
danil.shein2013@yandex.ru

Аннотация: в работе описываются недостатки эффективности общепринятой стратегии по сбору данных для глубокого обучения моделей силовых полей межатомного взаимодействия и предлагается метод, который избавляется от них, при этом сохраняя структуру базы данных. На примере чёрного фосфорена приведено сравнение моделей, обученных на данных, собранных по обычной стратегии и по стратегии, предложенной в статье. По результатам симуляций, обе модели адекватно предсказывают элементарные физические свойства чёрного фосфорена.

Ключевые слова: глубокое обучение, наборы данных, молекулярная динамика Кара-Парринелло, классическая молекулярная динамика, чёрный фосфорен.

В последние несколько лет начали активно развиваться подходы глубокого обучения в задаче восстановления межатомного потенциала для моделирования динамики атомных и молекулярных соединений [1-3]. Данными для обучения таких нейронных сетей являются результаты *ab initio* [4] молекулярной динамики (AIMD).

Как правило для получения корректной модели потенциала требуется множество кадров моделируемой системы в обучающей выборке. При моделировании первопринципными методами молекулярной динамики это, в первую очередь, затратно по времени. Это обусловлено двумя факторами:

- во-первых, система должна быть в равновесном состоянии. Достижение такого состояния может занимать десятки и сотни пикосекунд модельного времени, что очень затратно по вычислительным ресурсам при моделировании первопринципными методами;

- во-вторых, для корректного восстановления потенциала следует набирать кадры из различных (в том числе сильно различающихся) конформаций системы. Это достигается либо в результате долгого моделирования, когда атомная структура успевает приобрести существенно иной вид, либо в результате перестройки начальной конфигурации, но тогда необходимо заново приводить систему в равновесное состояние.

Особенно остро встаёт вопрос в наборе данных моделирования больших молекул типа полимерных цепочек, которые в реальности имеют разнообразные конфигурации и могут сильно перестраиваться на больших траекториях.

Для решения описанной проблемы мы предлагаем оригинальный метод набора данных для обучения, заключающийся в том, чтобы кадры системы собирать из результатов классической молекулярной динамики. Силы же, дей-

ствующие на атомы, рассчитываются отдельно методами теории функционала плотности [5, 6].

Таким образом, есть возможность набрать в обучающую выборку множество кадров, во-первых, в равновесном состоянии системы, и, во-вторых, в разнообразных её конфигурациях.

Эффективность по затрачиваемому реальному времени возрастает с количеством собираемых данных из различных формаций. Это следует из описанных выше недостатков сбора данных только из результатов *ab initio* молекулярной динамики.

Согласно результатам работы [7], модель, обученная с помощью программы DeePMD [1] на данных, полученных только в результате AIMD, адекватно описывает многие физические свойства чёрного фосфорена. На примере этого же материала и с использованием этой же программы обучим модель потенциала на данных, полученными по предложенному нами методу.

Для сравнения возьмём идентичные системы с листами фосфорена из 1296 атомов. За показатель «схожести» моделей примем корреляционный коэффициент Пирсона между функциями радиального распределения атомов (RDF) (рис. 1) в системах после минимизации сил.

Из рис. 1 и 2 и значения коэффициента Пирсона, который равен 0.547 следует, что модели предсказывают схожие позиции атомов, при которых силы в системах минимальны.

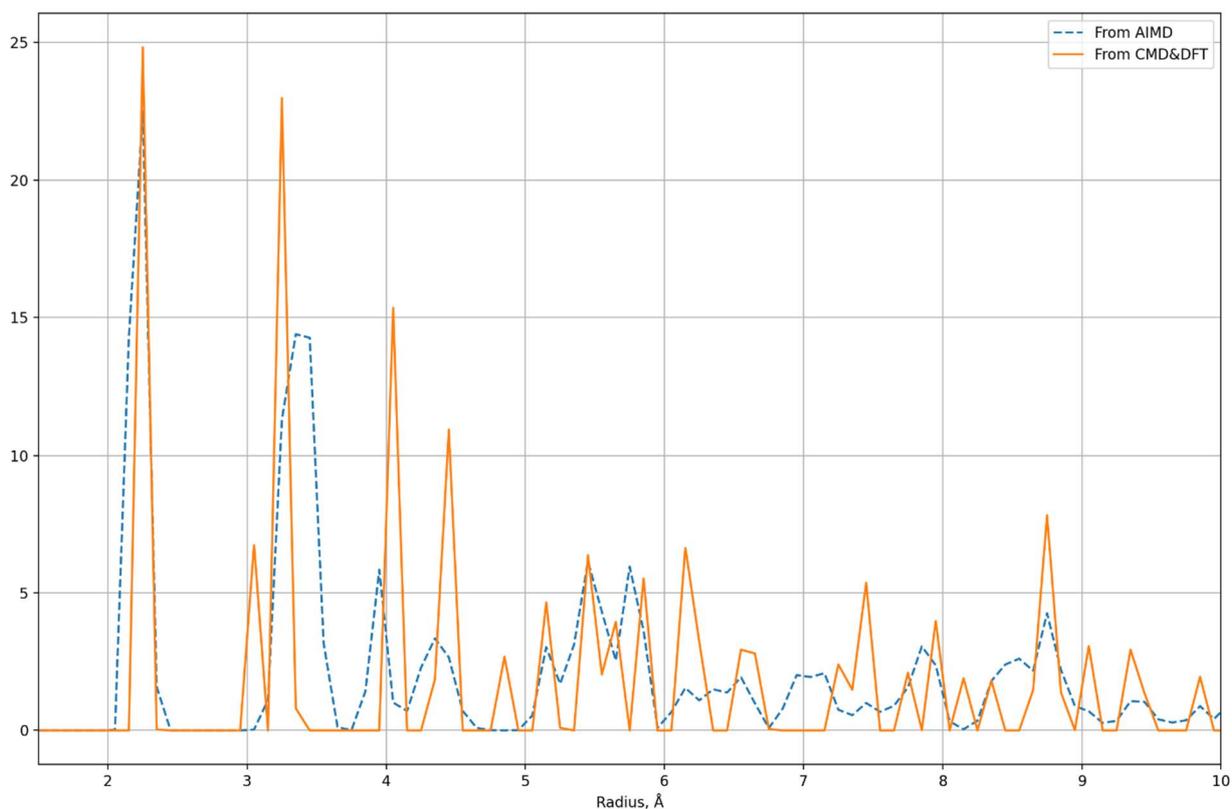


Рис. 1. Функции радиального распределения атомов в системах с использованием моделей, обученных на данных из AIMD (штриховая линия) и на данных из классической молекулярной динамики (CMD) вместе с DFT

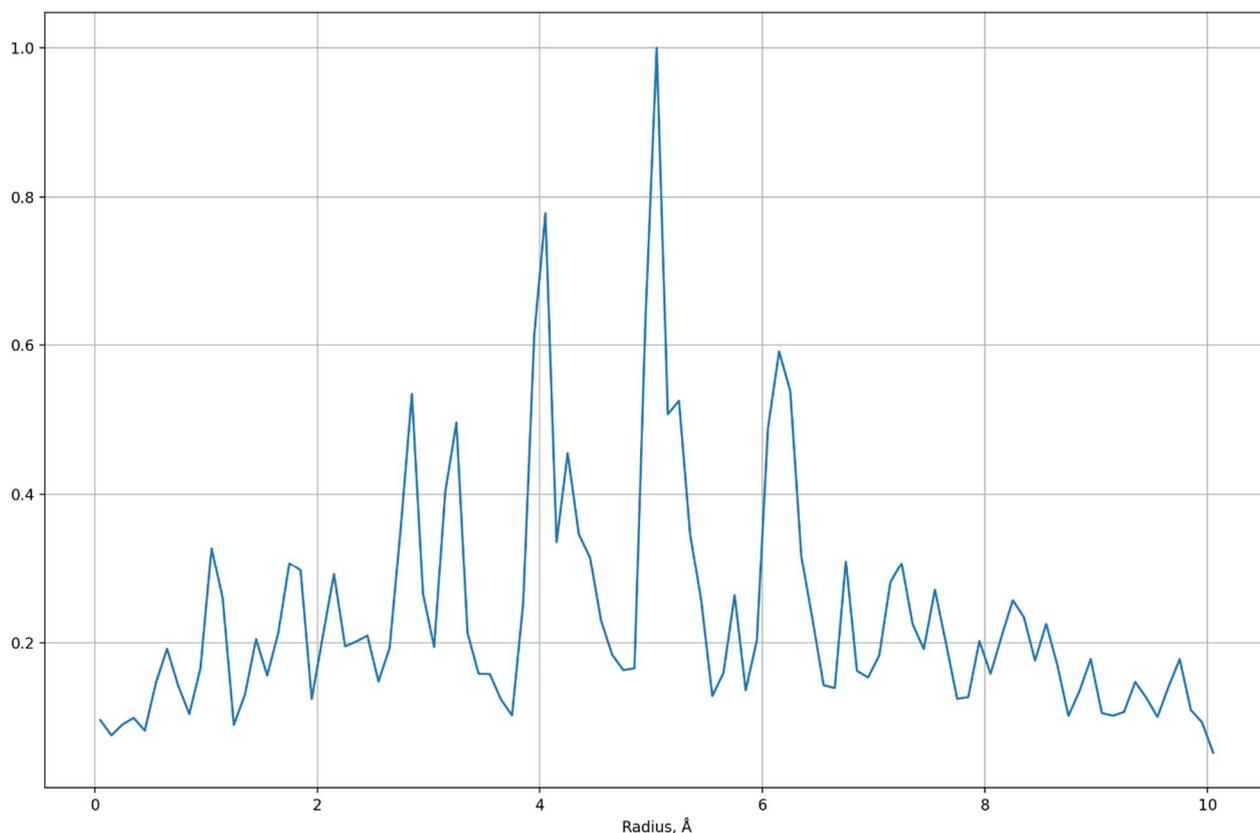


Рис. 2. Кросс-корреляционная функция между функциями радиального распределения атомов

При дальнейшей динамике на низких температурах в ансамбле NVE с термостатом Берендсена структура вещества сохраняется. На момент написания статьи подбирается протокол перехода в ансамбль NPT с нормальными температурами.

По итогам работы видно, что предложенная стратегия сбора данных пригодна для использования в обучении моделей силовых полей.

Стоит отдельно отметить, что по причине возможных неточностей в моделях потенциалов, используемых на этапе классической молекулярной динамики, позиции атомов в наборе данных могут сильно отличаться от позиций в нормальной структуре вплоть до полного отсутствия кристаллической решётки. С такой проблемой мы столкнулись в этой работе. Однако, так как обученная даже на таких данных модель восстанавливает атомную структуру, предлагается использовать эту же модель для сбора новых кадров с позициями атомов, близких к реальным, и повторить итерацию обучения для улучшения обучающей выборки и модели силовых полей.

Работа поддержана грантом 23-22-00461 «Исследование тепловых свойств упорядоченных и неупорядоченных низкоразмерных материалов методом молекулярного моделирования с потенциалами, полученными при помощи глубокого машинного обучения» Российского научного фонда (конкурс 2022 года «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами»).

Литература

1. J. Zeng [et al.]. DeePMD-kit v2: A software package for deep potential models / *J. Chem. Phys.* 2023; 159 (5); P. 054801.
2. C. Devereux [et al.]. Extending the Applicability of the ANI Deep Learning Molecular Potential to Sulfur and Halogens / *J. Chem. Theory Comput.* 2020; 16 (7); P. 4192–4202.
3. K.T. Schütt [et al.]. SchNet: A continuous-filter convolutional neural network for modeling quantum interactions / *Advances in Neural Information Processing Systems*. 2017; 30; P. 992–1002.
4. R. Car, M. Parrinello. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory / *Physical Review Letters*. 1985; 55 (22); P. 2471.
5. P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas / *Physical Review*. 1964; 136 (3); P. B 864.
6. W. Kohn, L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / *Physical Review*. 1965; 140 (4); P. A 1133.
7. Д.В. Шеин, Д.В. Завьялов, Д.Н. Жариков. Моделирование фосфорена методом классической молекулярной динамики с использованием глубокого обучения / *Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022 : тез. докл. IX Междунар. молодеж. науч. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. проф. С. П. Распопина (г. Екатеринбург, 16-20 мая 2022 г.)*». – Екатеринбург: УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 2022; С. 330–331.

THE EFFICIENT DATA COLLECTION METHOD FOR TRAINING NEURAL NETWORKS IN THE PROBLEM OF RESTORING THE INTERATOMIC POTENTIAL

D.V. Shein, D.V. Zavyalov, V.I. Konchenkov

Volgograd State Technical University

Abstract: the paper describes the performance limitations of the current strategy for collecting data for deep learning of force field models of interatomic interaction. Based on the limitations, a method is proposed that gets rid of them while maintaining the database structure. Using black phosphorene as an example, a comparison is given of models trained on data collected using the regular strategy and the strategy proposed in the article. Based on the simulation results, both models adequately predict the elementary physical properties of black phosphorene.

Keywords: deep learning, datasets, Car-Parrinello molecular dynamics, classical molecular dynamics, black phosphorene.

ОБ ЭНЕРГИИ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ В ФЕРРОИКАХ

В.Н. Нечаев, А.В. Шуба, Е.Ю. Неудахин, К.Н. Гаврилов

ВУНЦ ВВС «ВВА им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж
shandvit@rambler.ru

Аннотация: в рамках феноменологической теории рассчитана температурная зависимость энергии σ межфазной границы между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазой. Для кристалла титаната бария значение σ оказалось примерно на порядок ниже энергии 180° доменной границы.

Ключевые слова: межфазная граница, фазовый переход первого рода, свободная энергия.

Введение

Во многих актуальных задачах физики твердого тела, связанных с процессами фазовых превращений (ФП) первого рода в различных материалах; процессами переполяризации и перемагничивания в сегнетоэлектриках (СЭ) и ферромагнетиках; с механизмами образования гетерофазных структур; с формированием свойств композитных структур и т.д. для корректного анализа и проведения с необходимой точностью оценок, требуется знание поверхностной энергии σ границ раздела фаз. Как правило, σ присутствует в математических моделях как феноменологический параметр, для которого используют достаточно грубые по порядку величины оценки.

В настоящей работе приводится микроскопический расчет энергии межфазной границы раздела СЭ – параэлектрическая фаза с учетом ее тонкой структуры в рамках феноменологической теории.

Постановка задачи и результаты

Для определения удельной энергии σ межфазной границы рассмотрим одномерное пространство $-\infty < x < \infty$, занятое СЭ, претерпевающим ФП первого рода, с удельной свободной энергией [1]

$$F = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\alpha}{2} \vec{P}^2 - \frac{\beta}{4} \vec{P}^4 + \frac{\gamma}{6} \vec{P}^6 + \frac{\kappa}{2} \left(\frac{dP}{dx} \right)^2 \right) dx, \quad (1)$$

где $\alpha = \alpha_0(T - T_C)$, $\beta, \gamma > 0$ – коэффициенты разложения Ландау; $\kappa \approx a^2$ – корреляционная постоянная, где a – параметр решетки; $\vec{P} = P(x)\vec{i}$ – вектор поляризации, где \vec{i} – орт, направленный вдоль сегнетоактивной оси. Функционал свободной энергии (1) достигает минимума на функции $P(x)$, являющейся решением уравнения

$$\alpha P - \beta P^3 + \gamma P^5 = \kappa \frac{d^2 P}{dx^2}. \quad (2)$$

Для нахождения констант интегрирования необходимы два граничных условия, определяющих направление роста СЭ фазы вдоль оси Ox :

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} P = P_0; \quad (3)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} P = 0, \quad (4)$$

где $P_s = \sqrt{(\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}) / (2\gamma)}$ – спонтанная поляризация однородной части свободной энергии (1). Решение краевой задачи (2)–(4) будем искать в виде двух функций $P_1(x)$ и $P_2(x)$, определенных на положительном и отрицательном полупространстве соответственно и гладко сшиваемых в точке $x = 0$.

Первый интеграл уравнения (2) с учетом граничного условия (3) имеет вид

$$\frac{\alpha}{2}(P_1^2 - P_s^2) - \frac{\beta}{4}(P_1^4 - P_s^4) + \frac{\gamma}{6}(P_1^6 - P_s^6) = \frac{\kappa}{2} \left(\frac{dP_1}{dx} \right)^2. \quad (5)$$

Уравнение (2) при $x \rightarrow -\infty$ с учетом (3) имеет вид $\alpha P_s - \beta P_s^3 + \gamma P_s^5 = 0$, откуда

$$\alpha = \beta P_s^2 - \gamma P_s^4. \quad (6)$$

Тогда уравнение (5) с учетом выражения (6) преобразуется к виду

$$\frac{dP_1}{dx} = \sqrt{\frac{2}{\kappa}} (P_s^2 - P_1^2) \sqrt{\frac{\gamma}{6} P_1^6 - \frac{\beta}{4} + \frac{\gamma}{3} P_s^2}. \quad (7)$$

Общее решение уравнения (7) имеет вид

$$P_1(x) = \frac{\sqrt{4\gamma P_s^2 - 3\beta}}{\sqrt{3(\beta - \gamma P_s^2) P_s^{-2} \operatorname{tg}^{-2} \left(P_s \sqrt{\frac{\beta - \gamma P_s^2}{2\kappa}} (x + C_1) \right) - 2\gamma}}. \quad (8)$$

Для полупространства $x > 0$ первый интеграл уравнения (2) с учетом граничного условия (4) имеет вид

$$\frac{\alpha}{2} P_2^2 - \frac{\beta}{4} P_2^4 + \frac{\gamma}{6} P_2^6 = \frac{\kappa}{2} \left(\frac{dP_2}{dx} \right)^2. \quad (9)$$

После алгебраических преобразований общее решение уравнения (9) примет вид

$$P_2(x) = \left(\frac{\beta}{2\alpha} - \sqrt{\frac{\gamma}{3\alpha} - \frac{\beta^2}{16\alpha^2}} \operatorname{ch} \left[2\sqrt{\frac{\alpha}{\kappa}} (x + C_2) \right] \right)^{-1/2}. \quad (10)$$

Используя условия гладкой «сшивки» функций (равенство функций и их производных) в точке $x = 0$, находим константы интегрирования C_1 и C_2 для функций (8), (10), полностью определяющие распределение поляризации $P(x)$. На рис. 1 показаны профили поляризации межфазной границы зародыша поля-

ризации в кристалле титаната бария (BaTiO_3) с параметрами $T_C=393$ К, $\alpha_0 = 8.05 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $\beta = 6.8 \cdot 10^{-13}$ ед. СГСЭ, $\gamma = 2.3 \cdot 10^{-22}$ ед. СГСЭ [2] при различном его переохлаждении ΔT относительно температуры ФП $T_0 \approx 397.7$ К.

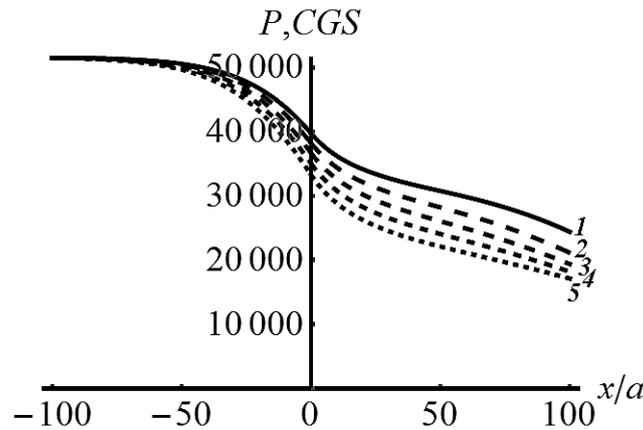


Рис. 1. Профиль поляризации межфазной границы зародыша поляризации в кристалле BaTiO_3 при переохлаждении ΔT , К: 1 – 0.5; 2 – 1.5; 3 – 2.5; 4 – 3.5; 5 – 4.5

Удельная энергия межфазной границы σ определяется вкладом в свободную энергию (1) от энергии неоднородного распределения поляризации:

$$\begin{aligned} \sigma &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ F\left(P, \frac{dP}{dx}\right) - F(P_s, 0) \right\} dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{\alpha}{2} P^2 - \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{\kappa}{2} \left(\frac{dP}{dx}\right)^2 - \left[\frac{\alpha}{2} P_s^2 - \frac{\beta}{4} P_s^4 + \frac{\gamma}{6} P_s^6 \right] \right\} dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{\alpha}{2} (P^2 - P_s^2) - \frac{\beta}{4} (P^4 - P_s^4) + \frac{\gamma}{6} (P^6 - P_s^6) + \frac{\kappa}{2} \left(\frac{dP}{dx}\right)^2 \right\} dx. \end{aligned} \quad (11)$$

Интеграл (11) равен сумме интегралов по левому и правому полупространству:

$$\begin{aligned} \sigma &= \int_{-\infty}^0 \left\{ \frac{\alpha}{2} (P_1^2 - P_s^2) - \frac{\beta}{4} (P_1^4 - P_s^4) + \frac{\gamma}{6} (P_1^6 - P_s^6) + \frac{\kappa}{2} \left(\frac{dP_1}{dx}\right)^2 \right\} dx + \\ &+ \int_0^{\infty} \left\{ \frac{\alpha}{2} P_2^2 - \frac{\beta}{4} P_2^4 + \frac{\gamma}{6} P_2^6 + \frac{\kappa}{2} \left(\frac{dP_2}{dx}\right)^2 \right\} dx. \end{aligned} \quad (12)$$

Учитывая равенства (5) и (9) для интегралов (12) окончательно получаем

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\kappa}{2} \left(\frac{dP}{dx}\right)^2 dx. \quad (13)$$

Численное вычисление несобственного интеграла (13) позволяет построить температурную зависимость удельной энергии межфазной границы (рис. 2).

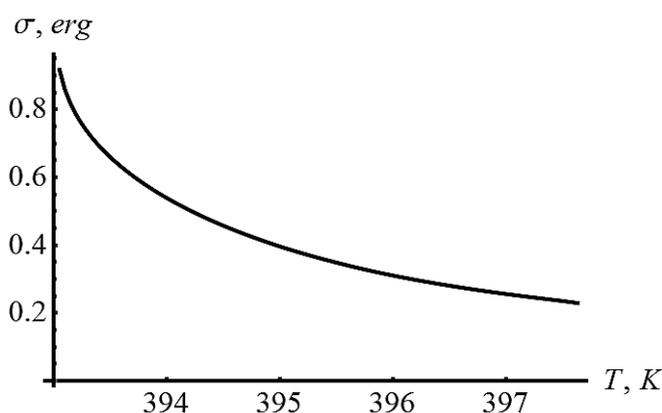


Рис. 2. Температурная зависимость удельной энергии межфазной границы зародыша поляризации в кристалле BaTiO₃

С ростом температуры градиент поляризации уменьшается (рис. 1) и энергия σ на границе зародыша поляризации также снижается. Однако величина σ примерно на порядок ниже энергии $\sigma_{дг}$ 180° доменной границы в кристалле BaTiO₃, рассчитанной в работе [3] (рис. 3), что подтверждает возможность механизма зародышеобразования при переключении поляризации в тонких СЭ пленках, подробно рассмотренного в работе [4].

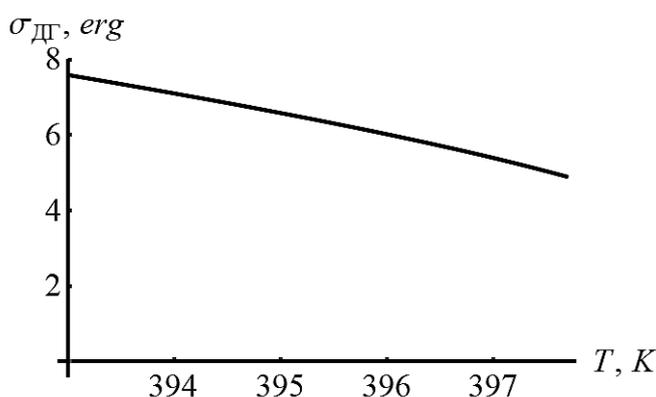


Рис. 3. Температурная зависимость удельной энергии 180° доменной границы в кристалле BaTiO₃

Заключение

Подводя итоги данной работы, можно сделать следующие выводы.

1. В рамках феноменологической теории Ландау численно-аналитически рассчитан профиль поляризации межфазной границы СЭ – параэлектрик.

2. Установленная температурная зависимость $\sigma(T)$ удельной энергии межфазной границы оказалось примерно на порядок ниже удельной энергии 180° доменной границы в кристалле BaTiO₃, рассчитанной в работе [3], что подтверждает возможность бездоменного механизма переключения поляризации в тонких СЭ пленках.

Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.8. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005, 656 с.
2. Бурсиан, Э.В. Нелинейный кристалл (титанат бария): монография. М.: Глав. ред физ.-мат лит. изд. «Наука», 1974, 295 с.
3. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария / под ред. Ролова Б.Н. Рига: Зинатие, 1971, 227 с.
4. Nechaev, V.N. About switching of polarization in a thin ferroelectric film / V.N. Nechaev and A.V. Shuba // Int. J. Mod. Phys. B. 2023. V. 37. No 28. Art. No. 2350241. – 14 p. DOI: 10.1142/S0217979223502417.

ON THE INTERPHASE BOUNDARY ENERGY IN FERROICS

V.N. Nechaev, A.V. Shuba, E.Yu. Neudakhin, K.N. Gavrilov

MERC AF “AFA named after N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin”, Voronezh

Abstract: the temperature dependence of the energy σ at the ferroelectric – paraelectric phase boundary was calculated in the framework of phenomenological theory. For a barium titanate crystal, the value of σ occurs to be an order of magnitude lower approximately than the 180° domain wall energy.

Keywords: interphase boundary, first order phase transition, free energy.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ШИРИНУ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГИСТЕРЕЗИСА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

В.Н. Нечаев, А.В. Шуба, М.В. Кузнецов, А.А. Евстратов

ВУНЦ ВВС «ВВА им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж
shandvit@rambler.ru

Аннотация: определена ширина ΔT температурного гистерезиса фазового перехода первого рода в сегнетоэлектрике в зависимости от напряженности внешнего электрического поля E_{cr} . Показано, что функция $\Delta T(E_{ext})$ убывает вплоть до полного исчезновения гистерезиса при некоторой напряженности E_{ext}^{cr} с интенсивностью, зависящей от критического размера R_{cr} зародыша поляризации в сегнетоэлектрике. Установлены зависимости E_{ext}^{cr} от радиуса R сегнетоэлектрической наночастицы в предельном случае $R=R_{cr}$ с учетом ее окружения.

Ключевые слова: ширина температурного гистерезиса, свободная энергия Ландау–Гинзбурга, напряженность внешнего электрического поля.

Введение

Размерные эффекты оказывают существенное влияние на физические свойства наноразмерных сегнетоэлектриков (СЭ) [1, 2], что обуславливает их широкие практические приложения [3-5]. Наибольшие аномалии свойств наблюдаются вблизи точек фазовых переходов (ФП), в которых материал проявляет максимальную неустойчивость к внешним воздействиям. Положение этих точек при нагреве и охлаждении образца определяют температурный интервал неустойчивости параметра порядка, называемый шириной температурного гистерезиса ФП.

Целью настоящего сообщения является установление влияния напряженности внешнего электрического поля и размеров СЭ образца на ширину температурного гистерезиса ФП в нем в рамках феноменологической теории Ландау–Гинзбурга.

Постановка задачи

Для исследования влияния внешнего электрического поля с напряженностью E_{ext} на ширину ΔT температурного гистерезиса ФП сперва рассмотрим случай объемного кристалла. В отсутствие внешнего поля ($E_{ext} = 0$) ширина $\Delta T = T_{g_2} - T_{g_1}$ определяется разностью верхней точки гистерезиса $T_{g_2} = T_g = T_C + \beta^2 / (4\alpha_0\gamma)$ (исчезновение СЭ фазы при нагреве) и нижней точкой гистерезиса $T_{g_1} = T_C$, равной температуре Кюри-Вейсса T_C (исчезновение параэлектрической фазы при охлаждении). Здесь $\alpha = \alpha_0(T - T_C)$, $\beta, \gamma > 0$ есть коэффициенты разложения свободной энергии Ландау [6]

$$F = \frac{\alpha}{2} \bar{P}^2 - \frac{\beta}{4} \bar{P}^4 + \frac{\gamma}{6} \bar{P}^6 - \vec{E}_{ext} \cdot \bar{P}, \quad (1)$$

где $\bar{P} = P(\rho)\vec{e}$ – вектор поляризации, где \vec{e} – орт, направленный вдоль сегнетоактивной оси; $\vec{E}_{ext} = E_{ext}\vec{e}$. Для модельного кристалла титаната бария (BaTiO_3) с параметрами $T_C=393$ К, $\alpha_0 = 8.05 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $\beta = 6.8 \cdot 10^{-13}$ ед. СГСЭ, $\gamma = 2.3 \cdot 10^{-22}$ ед. СГСЭ [7] ширина $\Delta T = \beta^2 / (4\alpha_0\gamma) \approx 6.24$ К. При включении поля вдоль вектора поляризации ($E_{ext} > 0$) нижняя T_{g1} и верхняя T_{g2} границы гистерезиса смещаются вверх по температуре пропорционально напряженности поля. Каждая из них отвечает условию появления (исчезновения) энергетического барьера $F^{\max} = F\left(\sqrt{\left(\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}\right) / (2\gamma)}\right)$ для осуществления ФП первого рода и определяет предельный случай слияния экстремумов и перегиба функции $F(P)$ для точек $P_{g1} = P(T_{g1})$ и $P_{g2} = P(T_{g2})$. Поэтому для нахождения положений T_{g1} и T_{g2} необходимо решить систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial P} = \alpha P - \beta P^3 + \gamma P^5 - E_{ext} = 0, \\ \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = \alpha - 3\beta P^2 + 5\gamma P^4 = 0 \end{cases} \quad (2)$$

относительно неизвестных (T_{g1}, P_{g1}) и (T_{g2}, P_{g2}) . Результаты численно-аналитического решения системы (2) для кристалла BaTiO_3 показаны сплошной кривой на 0. Видно уменьшение ширины ΔT с ростом напряженности E_{ext} вплоть до полного подавления гистерезиса при некоторой напряженности внешнего поля ($E_{ext} \approx 36 \cdot 10^{-5} P(T_g)$). Убывание функции $\Delta T(E_{ext})$ вызвано меньшей скоростью роста $\partial T_{g2} / \partial E_{ext}$ верхней границы гистерезиса, по сравнению со скоростью роста $\partial T_{g1} / \partial E_{ext}$ нижней границы и зависит от природы материала.

Для исследования степени влияния размерного фактора на ширину ΔT гистерезиса рассмотрим СЭ частицу минимального радиуса R , равного критическому радиусу R_{cr} зародыша поляризации, в которой возможен ФП первого рода, со сферической симметрией и свободной энергией

$$F = \int_V \left(\frac{\alpha}{2} \bar{P}^2 - \frac{\beta}{4} \bar{P}^4 + \frac{\gamma}{6} \bar{P}^6 + \frac{\kappa}{2} (\nabla P)^2 - \vec{E}_{ext} \cdot \bar{P} \right) dV + \int_S \frac{\alpha_s}{2} \bar{P}^2 dS, \quad (3)$$

где $\kappa \approx a^2$ – корреляционная постоянная, a – параметр решетки; α_s – параметр, определяющий степень закрепления поляризации на границе частицы. Тогда в правой части уравнения равновесия системы (2) возникает добавка $\kappa \Delta P$. При

бесконечно малом нагреве dT частицы от температуры $T = T_{g2} - dT$ до температуры T_{g2} поляризация уменьшается на бесконечно малую величину dP от значения $P = P_{g2} + dP$ до значения P_{g2} . При этом должны выполняться оба уравнения системы (2) и граничное условие

$$\kappa \nabla P + \alpha_s P \Big|_{\rho=R} = 0. \quad (4)$$

Первое уравнение системы (2) после подстановки значения (T, P) запишется в виде

$$\alpha_0 (T_{g2} - dT - T_C) (P_{g2} + dP) - \beta (P_{g2} + dP)^3 + \gamma (P_{g2} + dP)^5 - E_{ext} - \kappa \Delta P = 0$$

и после упрощения с учетом малости dP примет форму

$$\kappa \Delta P + \alpha_0 (T_{g2} - T) P = 0. \quad (5)$$

В итоге получаем задачу (5), (4) на собственные значения $\alpha_i^{(2)}$, $i = 1, 2, \dots$, зависящие от размера R частицы, наименьшее из которых $\alpha_1^{(2)}$ определяет верхнюю границу гистерезиса

$$T_{g2}^* = T_{g2} - \frac{\alpha_1^{(2)}}{\alpha_0}. \quad (6)$$

Аналогично, рассматривая охлаждение частицы от температуры $T = T_{g1} + dT$ до температуры T_{g1} , приходим к уравнению

$$\kappa \Delta P - \alpha_0 (T - T_{g1}) P = 0, \quad (7)$$

образующему краевую задачу (7), (4) с совпадающими собственными значениями $\alpha_i^{(1)} = \alpha_i^{(2)}$, $i = 1, 2, \dots$ из задачи (5), (4), наименьшее из которых определяет нижнюю границу гистерезиса

$$T_{g1}^* = T_{g1} + \frac{\alpha_1^{(1)}}{\alpha_0}. \quad (8)$$

Используя выражения (6), (8), находим ширину температурного гистерезиса:

$$\Delta T = T_{g2}^* - T_{g1}^* = (T_{g2} - T_{g1}) - 2 \frac{\alpha_1^{(1)}}{\alpha_0}. \quad (9)$$

Из формулы (9) видно, что ширина ΔT гистерезиса становится ниже ее объемного значения $T_{g2} - T_{g1}$ на величину $2\alpha_1^{(1)} / \alpha_0$, зависящую от размера частицы. На рис. 1 показаны полевые зависимости $\Delta T(E_{ext})$ для частиц разного радиуса, откуда видно, что при некотором критическом значении внешнего поля E_{ext}^{cr} гистерезис ФП полностью подавляется и при $E_{ext} > E_{ext}^{cr}$ в частице возможен только ФП второго рода.

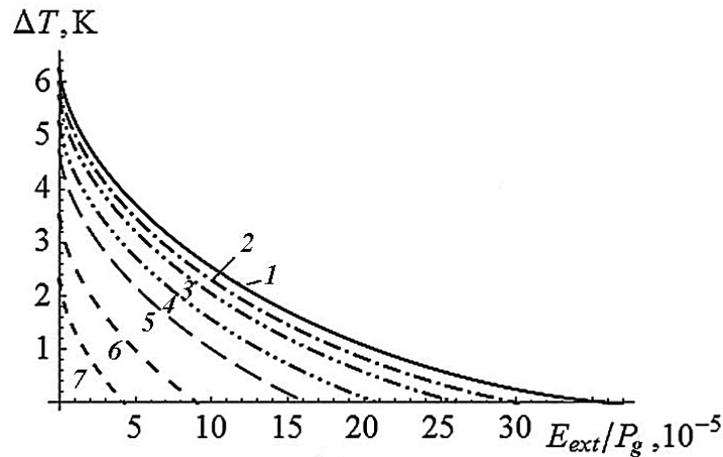


Рис. 1. Зависимость ширины ΔT температурного гистерезиса от нормированной напряженности внешнего электрического поля E_{ext}/P_g для $\alpha_s \rightarrow \infty$ при R/a :
 1 – ∞ ; 2 – 667; 3 – 467; 4 – 333; 5 – 267; 6 – 200; 7 – 167

С уменьшением размера частицы растут собственные значения $\alpha_i^{(1)}$ и уменьшается ширина ΔT гистерезиса и критическая напряженность E_{ext}^{cr} . Зависимость E_{ext}^{cr} от размера частицы, найденная из уравнения $\Delta T(E_{ext}) = 0$, показана сплошной кривой на рис. 2. В предельном случае ($\alpha_s = 0$) поляризация во всем объеме частицы постоянна, как в случае объемного СЭ, поэтому E_{ext}^{cr} не зависит от размера частицы (прямая 10 на рис. 2).

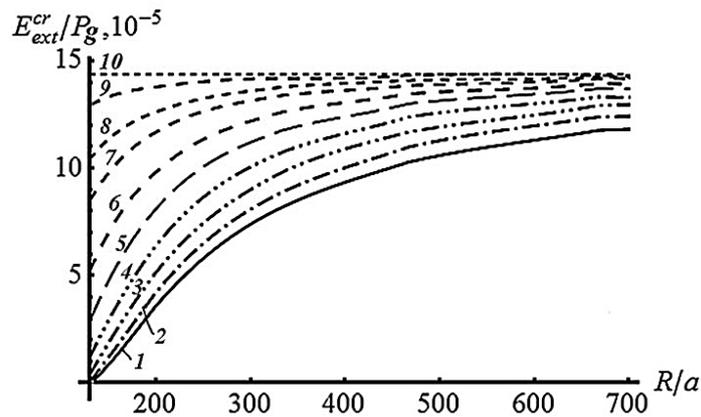


Рис. 2. Зависимость нормированной напряженности критического поля E_{ext}^{cr} / P_g от нормированного радиуса частицы в предельном случае $R = R_{cr}$ для α_s / a :
 1 – ∞ ; 2 – $5 \cdot 10^3$; 3 – $2 \cdot 10^3$; 4 – 10^3 ; 5 – 500; 6 – 250; 7 – 100; 8 – 50; 9 – 10; 10 – 0

На ширину ΔT гистерезиса также будут влиять свойства окружающего частицу материала, определяемые параметром α_s в граничном условии (4), что видно из рис. 3.

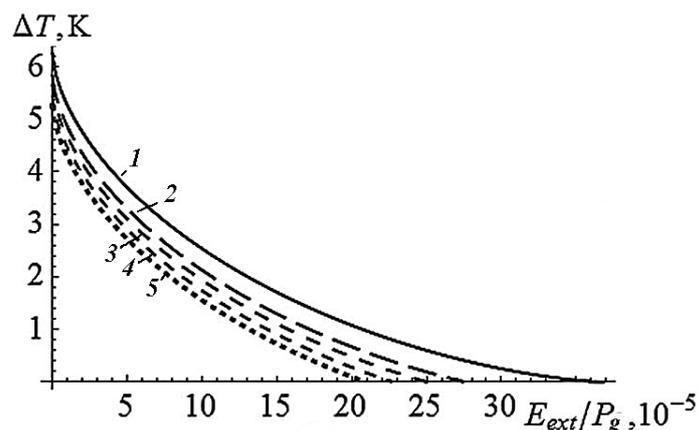


Рис. 3. Зависимость ширины ΔT температурного гистерезиса от нормированной напряженности внешнего электрического поля E_{ext}/P_g в предельном случае $R=R_{cr}$ при $\alpha_s \rightarrow \infty$: 1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^3$; 3 – $2 \cdot 10^3$; 4 – $5 \cdot 10^3$; 5 – ∞

С ростом параметра α_s на границе частицы ∇P растет и уменьшается поляризация частицы, уменьшая ширину ΔT гистерезиса (рис. 3) и понижая значение E_{ext}^{cr} (рис. 2).

Заключение

Подводя итоги работы, можно сделать следующие выводы.

1. В объемном СЭ материале ($R \rightarrow \infty$) границы температурного гистерезиса T_{g1} и T_{g2} смещаются вверх по температуре при приложении электрического поля. С ростом его напряженности E_{ext} скорость роста $\partial T_{g2} / \partial E_{ext}$ верхней границы гистерезиса меньше по сравнению со скоростью роста $\partial T_{g1} / \partial E_{ext}$ нижней границы, что приводит к убыванию функции $\Delta T(E_{ext})$ и исчезновению гистерезиса при некотором критическом значении напряженности E_{ext}^{cr} .

2. В СЭ наночастице радиусом R , равным критическому радиусу R_{cr} зародыша поляризации, ширина ΔT гистерезиса уменьшается с уменьшением ее размера и увеличением степени закрепления поляризации на границе частицы.

Литература

1. Чандра П., Литтлвуд П.Б. Введение в теорию Ландау для сегнетоэлектриков (глава 3 в книге «Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд» / под ред. Рабе К.М., Ана Ч.Г., Трискона Ж.-М.). М.: Лаборатория знаний, 2020, 443 с.
2. Нечаев, В.Н. Размерные эффекты в фазовых переходах и физических свойствах ферроиков: монография / В.Н. Нечаев, А.В. Шуба. М.: ИНФРА-М, 2023, 384 с.
3. Ferroelectrics – Applications / Edited by M. Lallart. InTechOpen, London. 2011, 262 p. (<https://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-applications>).
4. Абдуллаев, Д.А. Сегнетоэлектрическая память: современное производство и исследования / Д.А. Абдуллаев, Р.А. Милованов, Р.Л. Волков, Н.И. Боргардт, А.Н. Ланцев, К.А. Воротилов, А.С. Сигов // Российский технологический журнал. – 2020. – Т. 8, №5. – С. 44–67.
5. Wang, W. Advancing versatile ferroelectric materials toward biomedical applications / W. Wang, J. Li, H. Liu, and S. Ge // Adv. Sci. – 2020. – V. 8, № 1 – Art. No. 2003074. – 27 p.

6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.8. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005, 656 с.

7. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария / под ред. Ролова Б.Н. Рига: Зинатие, 1971, 227 с.

SIZE EFFECTS ON THE TEMPERATURE HYSTERESIS WIDTH IN FERROELECTRICS

V.N. Nechaev, A.V. Shuba, M.V. Kuznetsov, A.A. Yevstratov

MERC AF “AFA named after N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin”, Voronezh

Abstract: the width ΔT of the temperature hysteresis of a first order phase transition in a ferroelectric is determined, depending on the external electric field strength E_{cr} . It is shown that the function $\Delta T(E_{ext})$ decreases until the hysteresis completely disappears at a certain strength E_{ext}^{cr} with an intensity depending on the critical size R_{cr} of the polarization nucleus in the ferroelectric. The dependences on the ferroelectric nanoparticle radius R in the limiting case $R=R_{cr}$ have been established, taking into account its environment.

Keywords: temperature hysteresis width, Landau-Ginzburg free energy, external electric field strength.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАМЕЩЁННЫХ 2-ОКСОПИРРОЛА И 2-ОКСОПИРРОЛИНИЛА

А.С. Щенухина, Н.П. Русакова

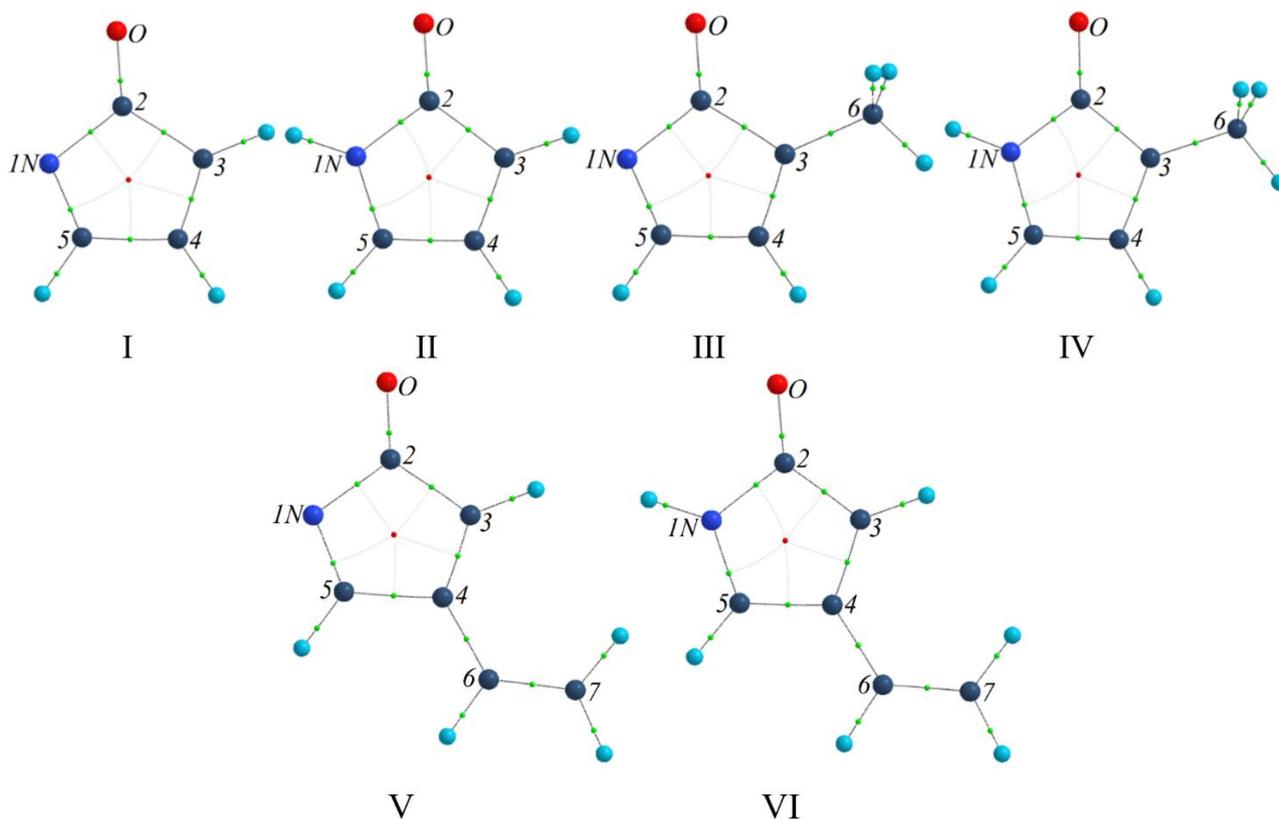
Тверской государственной университет
alinaschenuhina@gmail.com

Аннотация: получены интегральные электронные характеристики групп для шести производных оксопиррола, в том числе с виниловым или метиловым заместителями с помощью «квантовой теории атомов в молекулах» (QТАИМ). Наличие винилового и метилового заместителей в молекулах приводит к незначительному снижению зарядов имина, карбонила и метиновых групп кольца; заместители в радикалах уменьшают отток плотности неспаренного электрона к атому азота.

Ключевые слова: квантовая теория атомов в молекулах, электронная плотность.

Высокая химическая активность пиррола определила его использование в качестве проводников, полупроводников и изоляторов [1, 2]. Производные пиррола рассматривают в качестве перспективных веществ, используемых в качестве красителей, лазерных сред, флуоресцентных переключателей, компонент для создания лекарственных препаратов и т.д. [3]. Изучение свойств пиррольных соединений (короткоживущие активные молекулы, свободные радикалы) не всегда возможно с помощью классических методов химии. Для исследования характеристик таких веществ удобнее использовать квантово-химическое моделирование. К данным методам относятся теория функционала плотности (DFT) [4] и квантовая теория атомов в молекулах (QТАИМ) [5]. Топологический атом (Ω) в молекуле и соответствующую ему электронную плотность ($\rho(r)$) выделяет QТАИМ, дальнейшее интегрирование которой позволяет получить атомные характеристики: заряды, объёмы, энергии, долю неспаренного электрона. Целью работы стало получение интегральных электронных характеристик замещённых 2-оксопиррола и 2-оксопирролинила.

Общим элементом структуры шести объектов квантово-химического моделирования (см. рис.) является оксопиррольное кольцо. Рассмотрены три молекулы: 2-оксопиррол (I), 2-оксо-3-метилпиррол (III), 2-оксо-4-винилпиррол (V), и три радикальные формы: 2-оксопирролинил (II), 2-оксо-3-метилпирролинил (IV), 2-оксо-4-винилпирролинил (VI). В соединениях III и IV (в отличие от I и II) метильная группа замещает атом водорода по третьему углероду ароматического цикла; в молекулах V и VI у четвёртого атома углерода заместителем выступает винильный фрагмент ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). Классическое представление радикалов II, IV, VI предположило образование радикального центра на пятом атоме углерода моделируемых структур. В соединениях II, IV, VI атом азота третичный (в отличие от имина в I, III, V), что вместе с неспаренным электроном на 5СН нарушает сопряженность цикла. Однако сходный химический состав и расположение ядер позволяет сравнивать рассматриваемые состояния как с I, так и попарно – I и II, III и IV, V и VI.



Замещённые 2-оксопиррола и 2-оксопирролинила: 2-оксопиррол (I), 2-оксопирролинил (II), 2-оксо-3-метилпиррол (III), 2-оксо-3-метилпирролинил (IV), 2-оксо-4-винилпиррол (V) и 2-оксо-4-винилпирролинил (VI); показаны ядра атомов, связующие пути с критическими точками связи на них, критические точки циклов и в их плоскости линии межатомных поверхностей.

Равновесные геометрии для соединений I-VI получены методом DFT [4] с использованием функционала B3LYP [6, 7], базиса 6-311++G(3df,3pd) [8, 9] в программе Gaussian 03 [10]. Интегральные электронные характеристики топологических атомов – заряд и объём, спиновая плотность неспаренного электрона получены численным интегрированием электронной плотности в пределах изоповерхности 0,001 а.е. по уравнениям QTAIM [4] с помощью программы AIMALL [11]. Атомные величины суммированы в соответствующие параметры групп (заряд $q(R)$ и объём $V(R)$, спиновая плотность неспаренного электрона $\sigma(R)$) и снесены в таблицу (положение топологических групп пронумеровано).

Структуру молекулы 2-оксопиррола формируют три метина, сравнение их $q(\text{CH})$ позволяет описать перераспределение электронного заряда в сторону азота и кислорода карбонильной группы. Изменение $q(\text{CH})$ в I-VI составляет 0,733 а.е. (см. таблицу), что показывает высокую подвижность электронной плотности CH, выше, чем у углерода в III-VI ($q(\text{C})$ изменяется на 0,044 а.е.). Наибольший отток $\rho(r)$ отмечен на 5CH, он сопровождается значительным положительным $q(5\text{CH})$. Наличие неспаренного электрона в 2-оксопирролиниле приводит к уменьшению подвижности $\rho(r)$ на 5CH, то же отмечено и в радикалах IV, VI, 3CH в II и VI, 4CH в IV и снижению их $q(\text{CH})$ по сравнению с I, III

и V. Парциальный заряд метильного заместителя в IV меньше на 0,029 а.е., ви-нила в VI – на 0,061 а.е. чем $q(\text{CH}_3)$ в III и $q(\text{CH}=\text{CH}_2)$ в V соответственно. При этом увеличивается $q(\text{C})$ и подвижность $\rho(r)$ на углероде в IV (3C) и VI (4C) по сравнению с III и V соответственно.

Заряды $q(R)$, объёмы $V(R)$ и спиновая плотность $\delta(R)$ групп* соединений I-VI

	1N 1NH	2CO	3C 3CH	4C 4CH	5CH	6CH=7CH ₂	6CH ₃
$q(R)$, а.е.							
I	-1,031	0,238	0,044	0,020	0,729	—	—
II	-0,753	0,189	0,028	0,039	0,497	—	—
III	-1,054	0,228	-0,028	-0,002	0,723	—	0,133
IV	-0,761	0,175	-0,019	0,020	0,481	—	0,104
V	-1,050	0,225	0,033	-0,027	0,731	0,087	—
VI	-0,751	0,181	0,021	0,016	0,508	0,026	—
$V(R)$, Å ³							
I	18,42	26,35	20,02	20,12	16,84	—	—
II	19,31	27,30	20,21	20,14	18,38	—	—
III	18,51	26,28	10,80	20,33	16,82	—	32,14
IV	19,36	27,28	10,80	20,20	18,49	—	32,42
V	18,43	26,43	19,95	10,89	16,81	48,41	—
VI	19,31	27,29	20,04	10,70	18,18	49,03	—
$\delta(R)$							
II	0,0	0,3	0,3	0,0	0,4	—	—
IV	0,0	0,3	0,3	0,0	0,4	—	0,0
VI	0,0	0,3	0,3	0,0	0,4	0,0	—

*в затемненных ячейках отображены параметры, соответствующие выделенным группам первой строки

Электронная плотность водородного атома аминогруппы и неспаренного электрона II, IV, VI изменяют $q(R)$ всех топологических фрагментов кольца (см. таблицу). Происходит повышение заряда 4CH, 4C, радикальных колец и 3C соединения IV в сравнении с аналогичными C и CH в I, III и V. На 3CH, 5CH, 2CO и атоме N, наоборот, параметр $q(R)$ уменьшается.

Электронный атомный бассейн водорода (NH) и бассейн кольца разделяет N, который и стал единственным акцептором $\rho(r)$ от H. Вклад $\rho(r)$ атома H амина в электронный заряд соседнего N сопровождается уменьшением $q(N)$ в II и VI на 0,134 а.е., а в IV на 0,139 а.е. по сравнению с 2-оксопирролом. В гетероциклах с имином III и V эффективный заряд N понижается не столь значительно – на 0,023 а.е. в III и 0,019 а.е. в V (см. таблицу). Происходит это за счёт перераспределения $\rho(r)$ от заместителей в сопряженную систему кольца, причем доля $\rho(r)$ отдаваемая CH₃ в сторону N несколько выше, чем CH=CH₂, что отражено в самых низких $q(N)$. Сравнение молекул с радикалами показывает наибольшее снижение $q(N)$ в II по отношению к I, которое обеспечивает не только атом H, но и неспаренный

электрон 5СН. В соединениях IV и VI понижение $q(N)$ менее интенсивно – на 0,116 а.е. Таким образом, доля плотности неспаренного электрона, перетекает в сторону CH_3 и $CH=CH_2$, что сопровождается уменьшением их заряда в IV и VI на 0,029 а.е. и 0,061 а.е. соответственно.

Электронный заряд карбонила в молекулах III и V с появлением метильного заместителя понижается на 0,010 а.е. и винильного – на 0,013 а.е. по сравнению с $q(C(O))$ 2-оксопиррола (см. таблицу). Снижение $q(C(O))$ радикалов по сравнению с соответствующими молекулами более существенно, так в II оно составляет 0,049 а.е., в IV – 0,053 а.е. и в VI – 0,044 а.е. Однако, по сравнению с уменьшением $q(N)$ эти изменения являются незначительными даже у кислорода карбонильной группы: у 2-оксопирролина $q(O)$ снизился на 0,037 а.е., в IV – на 0,034 а.е. и в VI – на 0,024 а.е. Таким образом, в молекулах III и V вклад в понижение зарядов кольцевых групп СН, С(О), С и N вносят заместители, тогда как уменьшение $q(R)$ соответствующих СН, С(О), С, CH_3 и $CH=CH_2$ в радикалах происходит за счёт плотности неспаренного электрона, тогда как формирование $q(N)$ происходит с участием $\rho(r)$ соседнего Н.

Изменения в объёмах групп отвечают изменениям их зарядов – увеличению $V(R)$ сопутствует снижение их электронного заряда и отток плотности неспаренного электрона или $\rho(r)$ заместителей: CH_3 , $CH=CH_2$, атома Н в их сторону (см. таблицу). Оценка влияния заместителей на $V(R)$ кольцевого фрагмента проведена сравнением объёма 2-оксопиррола за вычетом $V(H)$ у $3CH - V(I)$ с $V(R)$ циклов III и V без $V(CH_3)$ и $V(CH=CH_2) - V(III)$ и $V(V)$ соответственно. Присутствие фрагментов CH_3 и $CH=CH_2$ оказывает стерическое влияние в молекулах III и V, снижая $V(III)$ и $V(V)$. Так, значение $V(I)$ по молекулам максимально и составило $94,73 \text{ \AA}^3$, под влиянием $V(CH_3)$ эта величина уменьшается на 2 \AA^3 , тогда как $V(CH=CH_2)$ (большой, чем метила) снижает $V(V)$ на $2,22 \text{ \AA}^3$. Таким образом, стерическое влияние винильного заместителя на 2-оксопиррольный фрагмент значительнее уменьшает его объём, чем воздействие метильной группы. Наличие неспаренного электрона и атома водорода увеличивает объём всей структуры на $3,60 \text{ \AA}^3$ радикалов II, VI и на $3,67 \text{ \AA}^3$ соединения IV по сравнению с молекулами I, V и III.

Спиновая плотность неспаренного электрона – $\delta(R)$ радикалов, классически относящаяся к 5СН, делокализована примерно в равных долях между группами цикла 5СН, 2СО и 3С/3СН (см. таблицу). Находящиеся в мета положениях от 5СН фрагменты структур 2СО и 3С/3СН являются группами с равной локализацией свободной валентности. Вычисления в «квантовой теории атомов в молекулах» показывают одинаковую возможность проведения химических реакций по каждой из групп (5СН, 2СО и 3С/3СН) в зависимости от реализуемых условий.

Литература

1. Panda S.K., Bandopadhyaya D. Synthesis and Development of Gold Polypyrrole Actuator for Underwater Application // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol.310. №1. P. 012113.
2. Джоуль Дж., Миллс К. // Химия гетероциклических соединений. М.: Мир. 2004. 728 с.

3. Qianqian Li, Jie Shi, Huiyang Li, Shuang Li, Cheng Zhong, Fulin Guo, Ming Peng, Jianli Hua, Jingui Qina, Zhen Li Novel pyrrole-based dyes for dye-sensitized solar cells: From rod-shape to "H" type // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 6689 – 6696.
4. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учеб. пособие для вузов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2010. 496 с.
5. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория / Р. Бейдер; пер. с англ. М.: Мир. 2001. 532 с.
6. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol.98. №45. P. 11623 – 11627.
7. Yanai T., Tew D. P., Handy N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) // *Chemical Physics Letters*. 2004. Vol.393. №1-3. P. 51 – 57.
8. Blaudeau J. -P., McGrath M. P., Curtiss L. A., Radom L. Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol.107. P. 5016 – 5021.
9. Jabłoński M., Palusiak M. Basis set and method dependence in quantum theory of atoms in molecules calculations for covalent bonds // *J. Phys. Chem. A*. 2010. Vol.114. №47. P. 12498 – 12505.
10. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Pople et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1, SMP). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2007.
11. Todd A. Keith: AIMAll (Version 19.10.12, Professional). 2011. (<http://aim.tkgristmill.com>.)

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF SUBSTITUTED 2-OXOPYRROL AND 2-OXOPYRROLINYL

A.S. Schenukhina, N.P. Rusakova

Tver State University

Abstract: integral electronic characteristics of groups for six oxopyrrole derivatives, including those with vinyl or methyl substituents, were obtained using the "quantum theory of atoms in molecules" (QTAIM). The presence of vinyl and methyl substituents in the molecules leads to a slight decrease in the charges of the carbonyl, carbonyl and methyl groups of the ring; substituents in the radicals reduce the outflow of the density of the unpaired electron to the nitrogen atom.

Keywords: quantum theory of atoms in molecules, electron density.

ОБ АППРОКСИМАЦИИ РЕШЕНИЙ ОДНОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ МЕТОДОМ РИТЦА В СИСТЕМЕ MAPLE

А.А. Катрахова, В.С. Купцов, С.М. Волченков

Воронежский государственный технический университет
vckuptsov@rambler.ru, volchenkov20480@gmail.com

Аннотация: в работе произведено построение математической модели алгоритма решения двумерной краевой задачи для уравнения Пуассона с граничными условиями Дирихле. Алгоритм реализован методом Ритца в системе Maple.

Ключевые слова: метод Ритца, аппроксимации, аппроксимация уравнение Пуассона, минимизация функционала, система Maple.

Рассмотрим двумерную краевую задачу для уравнения Пуассона:

$$Lu \equiv \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = -f(x, y), \quad (x, y) \in \Omega, \quad (1)$$

$$u|_{\Gamma} = 0, \quad (2)$$

где $\Omega = [a, b] \times [c, d]$, $\bar{\Omega} = \Omega \cup \Gamma$.

Уравнение (1) является модельным для более общего уравнения

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k_1(x, y) \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_2(x, y) \frac{\partial u}{\partial y} \right) - q(x, y) \cdot u = -f(x, y),$$

описывающего различные физические процессы (например, распределение температуры в неоднородном теле и др.).

Известно, что вместо задачи (1)–(2) можно рассматривать эквивалентную ей вариационную задачу о минимизации некоторого функционала [1]. Пусть U – множество функций, непрерывных вместе со своими частными производными до второго порядка включительно в области $\bar{\Omega}$ и удовлетворяющих однородным краевым условиям (2). Тогда решением задачи (1)–(2) будет функция $u(x, y) \in U$, дающая минимум функционалу

$$J(u) = \iint_{\Omega} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 - 2u \cdot f(x, y) \right] dx dy \quad (3)$$

Для отыскания минимума функционала $J(u)$ обычно строят так называемую минимизирующую последовательность. В предположении ограниченности снизу значений функционала существует точная нижняя граница μ его значение $\mu = \inf J(u)$. Тогда последовательность функций $u_n(x, y)$ ($n = 1, 2, \dots$), принадлежащих области определения функционала, называется минимизирующей для этого функционала, если $\lim_{n \rightarrow \infty} J(u_n) = \mu$. Предел минимизирующей последовательности доставляет нам искомое решение.

Одним из способов построения минимизирующей последовательности является метод Ритца. В классическом варианте метод Ритца формулируется следующим образом [2]. Выбирается последовательность элементов $\{\varphi_i\}$ ($i=1, 2, \dots, n$), удовлетворяющая следующим трём условиям:

1) все элементы φ_i принадлежат энергетическому пространству H_A оператора Лапласа L ;

2) при любом n функции $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ — линейно независимы;

3) выполняется условие полноты системы базисных функций $\{\varphi_i\}$.

Для реализации метода Ритца запишем задачу (1) в операторном виде [3]:

$$Au = f. \quad (4)$$

Известно, что задача (4) равносильна задаче об отыскании элемента энергетического пространства H_A , реализующего минимум функционала

$$J(u) = (Au, u) - 2(f, u). \quad (5)$$

Обозначим этот элемент $u^*(x, y)$, он записывается в виде

$$u^*(x, y) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \varphi_i. \quad (6)$$

Подставим u^* вместо u в функционал $J(u)$, получим функцию n независимых переменных $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$. Коэффициенты α_i выберем таким образом, чтобы эта функция принимала минимальное значение по всем $i=1, 2, \dots, n$.

Для чего приравняем к нулю её первые частные производные по этим переменным, т.е.

$$\frac{\partial J(u^*)}{\partial \alpha_i} = 0; \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (7)$$

Получим систему линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных параметров $\{\alpha_i\}$. Найдя эти коэффициенты и подставив их в формулу (6), получим аппроксимацию искомого решения по методу Ритца. Чем больше слагаемых в формуле (6), или, что, то же самое, чем больше параметров аппроксимации, тем ближе полученное по методу Ритца приближённое решение к точному решению задачи.

Пусть требуется найти решение уравнения Пуассона внутри двумерной области $\Omega = [0, a] \times [0, b]$, принимающее заданное значение на границе Γ (задача Дирихле). Выше было показано, что это краевая задача равносильна задаче об исследовании на минимум функционала вида (3) на множестве функций U , удовлетворяющих на границе Γ области Ω граничному условию 1-го рода.

Найдем стационарное распределение температуры в прямоугольной области $0 \leq x \leq a$; $0 \leq y \leq b$, все стороны которой поддерживаются при постоянной температуре $u=20^\circ$. Пластина нагревается от источников тепла, мощность которых описывается законом

$$f(x, y) = c \cdot \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cdot \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \quad (m, n - \text{целые числа}).$$

Задача сводится к решению уравнения

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = -\frac{c \cdot \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cdot \sin\left(\frac{m\pi y}{b}\right)}{k}, \quad (8)$$

где k – коэффициент теплопроводности (положим $k=1$) с граничными условиями

$$u(0, y) = u(5, y) = u(x, 4) = 20 \quad (\text{при } a = 5, b = 4).$$

Имеем краевые условия 1-го рода вдоль всей границы области Ω . Чтобы обеспечить их выполнение воспользуемся аппроксимацией вида

$$u(x, y) = \psi + \sum_k \alpha_k \cdot \varphi_k(x, y).$$

При этом, если за базисные функции взять произведение $x^i \cdot y^j (x-a)(y-b)$ ($i, j = 1, 2, 3, \dots$), то на границах прямоугольной области они обращаются в нуль, и тем самым, положив $\psi = 20$, граничные условия будут удовлетворены точно, вне зависимости от значений $\{\alpha_k\}$. Итак, пусть

$$U_{mn}(x, y) = 20 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \alpha_i \alpha_j x^i y^j (x-a)(y-b). \quad (9)$$

Поскольку в задаче есть только граничные условия 1-го рода, то используем функционал вида (3).

Решим поставленную задачу методом Ритца. Обозначим аппроксимацию решения данной задачи

$$u^*(x, y) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \varphi_i(x, y). \quad (10)$$

Считая α_i неизвестными параметрами (числами), а φ_i известными функциями координат (базисными функциями) подставляем аппроксимацию $u^*(x, y)$ в функционал (3) Получим

$$\begin{aligned} J(u^*) &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \alpha_i \alpha_j \iint_{\Omega} \left[\frac{\partial \varphi_i}{\partial x} \frac{\partial \varphi_j}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_i}{\partial y} \frac{\partial \varphi_j}{\partial y} \right] dx dy - \sum_i \alpha_i \iint_{\Omega} \varphi_i f(x, y) dx dy \equiv \\ &\equiv \Phi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m). \end{aligned} \quad (11)$$

Как видно функционал $J(u^*)$ после такой подстановки превратится в функцию $\Phi(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_m)$ m переменных. Так как для существования экстремума функции m переменных необходимо выполнение условий $\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_i} = 0$ ($i = 1, 2, \dots, m$), получим систему m линейных алгебраических уравнений относительно параметров $\{\alpha_i\}$ $S \cdot \alpha = G$, где S – матрица с элементами S_{ij} ($i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n$); G – матрица-столбец с элементами g_i ($i = 1, 2, \dots, m$).

$$S_{ij} = \iint_{\Omega} \left[\frac{\partial \varphi_i}{\partial x} \frac{\partial \varphi_j}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_i}{\partial y} \frac{\partial \varphi_j}{\partial y} \right] dx dy; \quad g_i = \iint_{\Omega} \varphi_i f(x, y) dx dy. \quad (12)$$

Согласно формуле (9) найденные из алгебраической системы параметры полностью определяют аппроксимацию искомого решения данной краевой задачи. Чем больше берется число слагаемых формуле (9), тем ближе полученное по методу Ритца решение приближается к точному решению [4].

Алгоритм решения задачи методом Ритца в системе Maple:

1. Зададим исходные данные задачи, а также верхние границы изменения индексов i, j – числа m и n , произведение которых определяет число параметров аппроксимации.

```
> restart;
> a:=5: b:=4: c:=3: f:=c*sin(m*Pi*x/a)*sin(n*Pi*y/b); m:=3; n:=3;
```

2. Запишем аппроксимацию решения задачи

```
> z:=(x,y) ->20+sum(sum(alpha[i,j]*x^i*y^j*(x-a)*(y-b),
i=1..m),j=1..n);
```

3. Зададим функционал в виде повторного интеграла

```
> J:=(1/2.)*int(int(diff(z(x,y),x)^2+diff(z(x,y),y)^2-2*f*z(x,y),
y=0..b),x=0..a);
```

4. Формируем уравнения системы

```
> eqns:=seq(seq(diff(J,alpha[i,j]),i=1..m),j=1..n);
> p:=seq(seq(alpha[i,j],i=1..m),j=1..n);
```

5. Находим решение этой системы

```
> r:=solve({eqns},{p});
```

6. Определяем функцию $\varphi(x, y)$, хранящую решение

```
> phi:=unapply(subs(r,z(x,y)),x,y);
```

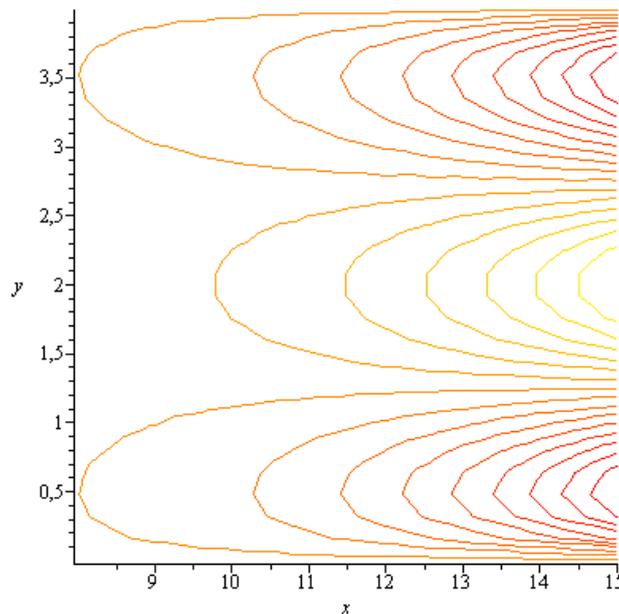
7. Теперь решение задачи можно получить в любых точках прямоугольной области, например, вдоль линии $x=3$:

```
> [phi(3,0),phi(3,1),phi(3,2),phi(3,3),phi(3,4)];
[20., 19.92692179, 20.11705099, 19.92692180, 20.]
```

8. Визуализация решения – вывод в виде цветовой карты и линий равного уровня.

```
> plots[densityplot](phi(x,y),x=0..a,y=0..b,
grid=[49,49],colorstyle=HUE);
> plots[contourplot](phi(x,y),x=0..a,y=0..b,contours=15);
```

На рисунке представлен график стационарного распределения температуры в прямоугольной пластине.



Литература

1. Михлин С.Г. Вариационные методы в математической физике. М.: Наука, 1970.
2. Завьялов Ю.С., Квасов Б.И., Мирошниченко В.Л. Методы сплайн-функций. М.: Наука, 1980. – 352 с.
3. Марчук Г.И. Методы вычислительной математики. М.: Наука, 1989. – 608 с.
4. Зенкевич О., Морган К. Конечные элементы и аппроксимация / под ред. Бахвалова Н.С. / М.: Мир, 1986. – 318 с.

ABOUT APPROXIMATION OF SOLUTIONS OF A BOUNDARY VALUE PROBLEM BY THE RITZ METHOD

A.A. Katrahova, V.S. Kuptsov, S.M. Volchenkov

Voronezh State Technical University

Abstract: the work constructs a mathematical model of an algorithm for solving a two-dimensional boundary value problem for the Poisson equation with Dirichlet boundary conditions. The algorithm is implemented using the Ritz method in the Maple system.

Keywords: Ritz method, approximation, approximation of Poisson equations, functional minimization, Maple system.

ПРЕДИКТИВНАЯ МОДЕЛЬ ЭВОЛЮЦИИ ДЕФОРМАЦИЙ В ЗОНЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СВАРКИ

М.И. Бирюков¹, Ю.Н. Шалимов², А.А. Хвостов², Е.А. Соболева²

¹ООО НПП «Измерон-В»

bmi21158@gmail.com

²Воронежский государственный технический университет

khvtol1974@yandex.ru

Аннотация: в работе приведена математическая модель, формализующая эволюцию деформаций металлоконструкции в ходе процесса теплового воздействия при электродуговой сварке. Показан пример прогнозирования термических деформаций металлоконструкции для заданных геометрии, мощности, траектории и скорости перемещения теплового источника на примере процесса восстановительного ремонта клиновых пазов рамы тележки железнодорожного подвижного состава методом наплавки.

Ключевые слова: математическая модель, электродуговая сварка, термические напряжения.

В процессе эксплуатации металлоконструкций происходят процессы износа рабочих поверхностей пар трения. В связи с этим возникает необходимость своевременного контроля геометрических размеров элементов конструкции и при необходимости выполнения восстановительного ремонта. Одним из широко используемых методов восстановительного ремонта является сварочная наплавка поверхностей пазов и последующая их фрезеровка до номинальных размеров [1].

В ходе восстановительного ремонта вследствие повышения температуры происходит структурное изменение вещества, из-за которого возможна потеря его прочностных свойств. Также развитие температурных напряжений может приводить к необратимым пластическим деформациям стальной конструкции [2]. Для прогнозирования нарушения температурного режима в ходе обработки изделия необходима математическая модель температурных и деформационных полей, возникающих в процессе нагрева.

При идентификации температурных полей в зоне динамически изменяющегося положения области наплавления рассматриваются следующие формулировки сопряжённых задач, в соответствии с принимаемыми физическими модельными представлениями [3]:

1) Модель распространения теплоты по механизму теплопроводности от движущегося источника тепловой энергии. В этой постановке конвективный перенос тепла в жидкой фазе не учитывается, также не учитывается тепловой эффект химических реакций.

2) Модель, учитывающая скрытые теплоты в области фазовых переходов плавления (кристаллизации) с помощью скачкообразного изменения энтальпии (теплоемкости), формализованная в виде задачи Стефана.

3) Модель изменения термомеханических напряжений, а также вызываемых ими деформаций, которые возникают при тепловом расширении стали.

Основные уравнения математической модели включают в себя уравнение сохранения энергии

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \tilde{Q}(x, y, z, t), \quad (1)$$

где t – время, с; T – температура, К; x, y, z – координаты; λ – теплопроводность, Вт/(м·К); ρ – плотность, кг/К; c_p – изобарная удельная теплоёмкость, Дж/(кг·К); $\tilde{Q}(x, y, z, t)$ – удельная мощность теплового потока, Вт/м³.

Удельная мощность источника тепла в области наплавки аппроксимирована нормальным распределением [4]

$$\tilde{Q}(r) = q_{\max} e^{-kr^2}, \quad (2)$$

где q_{\max} – наибольший удельный тепловой поток в центре пятна нагрева, Вт/м³; r – расстояние от оси источника, м; k – коэффициент сосредоточенности удельного потока дуги, 1/м².

Начальные условия определяют температуру всей области определения объекта в момент времени $t_0 = 0$:

Граничные условия в месте сопряжения локального нагреваемого элемента конструкции с основной массой заданы условием $\partial T / \partial \mathbf{n} = 0$, где \mathbf{n} – единичный нормальный к поверхности сопряжения вектор; на поверхности конструкции задан конвективный теплообмен с окружающей средой $\lambda \cdot \partial T / \partial \mathbf{n} + \alpha (T_{\text{ext}} - T_S) = 0$, где α – коэффициент теплоотдачи от поверхности изделия к окружающей среде, Вт/(м²·К), T_{ext} , T_S – температура окружающей среды и поверхности соответственно, К.

Для задания траектории движения источника тепловой энергии координаты удельной мощности теплового источника являются параметрическими функциями времени

$$\tilde{Q}(x, y, z, t) = q_{\max} e^{-k \{ [x-x_r(t)]^2 + [z-z_r(t)]^2 + [y-y_r(t)]^2 \}}, \quad (3)$$

x_r, y_r, z_r – программируемые координаты наплавочного пятна контакта.

Система (1-3) с начальными и граничными условиями позволяет описать динамику температурных полей в конструкции, нагреваемой подвижным источником тепловой энергии на его поверхности.

При наплавке происходят фазовые переходы плавления-кристаллизации, при которых резко изменяются свойства металла и его энтальпия. Межфазная граница подвижна, поэтому необходимо решать задачу Стефана [5]. Для решения задачи без выделения границы раздела фаз использован метод сквозного счёта, позволяющий решать одно уравнение во всей расчетной области с разрывными на межфазных границах коэффициентами [6]. Устранение разрыва и задание гладких аппроксимирующих функций реализовано с помощью модифицированных сглаженных функций Хэвисайда и Дирака [7].

На границе раздела фаз поглощение (выделения тепла) учитывалось с помощью эффективной теплоемкости среды

$$c_{p,eff}(T) = c_p(T) + Q_L \delta(T - T^*), \quad (4)$$

где T^* – температура перехода; Q_L – удельная скрытая теплота плавления (кристаллизации) [Дж/м³]; δ – дельта-функция, 1/К.

Модифицированная «сглаженная» функция Хэвисайда

$$\tilde{\theta}(T) = \theta_{Up} + \frac{\theta_{Low} - \theta_{Up}}{1 + e^{-2s(T-T^*)}}, \quad (5)$$

где $\theta_{Low}, \theta_{Up}$ – нижнее и верхнее значение параметра в точке разрыва, «сглаженная» функция δ -функция

$$\tilde{\delta}(T) = \frac{k_{norm}}{d\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(T-T^*)^2}{2d^2}}, \quad (6)$$

где s, d – характеристика ширины транзитного перехода, k_{norm} – коэффициент нормировки.

Поскольку влияние механического поля на тепловое крайне мало [8], решение задачи разделено на два этапа. На первом этапе выполняется нестационарный термический анализ для идентификации нестационарных температурных полей, а затем эти поля используются в качестве входных данных для последующего механического анализа.

При анализе термонапряженного состояния принята модель линейного несжимаемого упругого тела. Уравнение равновесия без учёта действия массовых сил рассмотрено в квазистатическом случае, инерционными членами пренебрегаем ввиду малости деформаций и их производных по времени. Их изменение во времени обеспечивается изменением температуры и соответствующей температурной деформации в результате теплового расширения

$$0 = \nabla \cdot \overline{\overline{\sigma}}, \quad (7)$$

где $\overline{\overline{\sigma}}$ – тензор напряжений.

Связь напряжений и деформации формализована законом Гука [9]. Принято допущение о аддитивности упругой и неупругой составляющей деформации

$$\overline{\overline{\sigma}} = \overline{\overline{C}} : (\overline{\overline{\varepsilon}} - \overline{\overline{\varepsilon}}_{th}), \quad (8)$$

где $\overline{\overline{\varepsilon}}$ – общий тензор деформаций, являющийся суммой упругой и неупругой (термической) составляющей $\overline{\overline{\varepsilon}} = \overline{\overline{\varepsilon}}_{el} + \overline{\overline{\varepsilon}}_{th}$.

Общий тензор деформаций связан с вектором перемещений

$$\overline{\overline{\varepsilon}} = \frac{1}{2} [(\nabla \overline{u})^T + \nabla \overline{u}], \quad (9)$$

где \overline{u} – вектор перемещений с компонентами $u_i = x_i - X_i$ (где x и X координата точки до и после деформации), i – порядковый номер размерности простран-

ства, $\overline{\overline{C}}$ – тензор упругости, связывающий напряжения и деформации в законе Гука и определяется параметрами упругой среды.

Тензор деформаций $\overline{\overline{C}}$ задается матрицей упругости D через модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν

$$D = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1-\nu & \nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & 1-\nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & \nu & 1-\nu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} \end{bmatrix}. \quad (10)$$

Неупругая термическая компонента деформации в случае изотропной среды определяется коэффициентом объёмного расширения β и пропорциональна разнице текущей и референтной температур [9].

$$\overline{\overline{\varepsilon}}_{th} = \beta (T - T_{ref}) \overline{\overline{I}}, \quad (11)$$

где $\overline{\overline{I}}$ – единичный тензор.

Начальные напряжения и деформации приняты равными нулю. На закрепленной поверхности задан нулевой вектор перемещений

$$\overline{\overline{u}} = 0. \quad (12)$$

Все остальные поверхности являются свободными.

Сформулированная таким образом полусопряженная задача позволяет описать изменение температурных напряжений и деформаций в процессе наплавки.

Проведен вычислительный эксперимент. В качестве примера рассмотрен процесс восстановления клинового паза крепёжного кронштейна тележки железнодорожного состава, изготовленного из стали марки 20Л, методом наплавки с последующим резанием. Удельная мощность источника тепла 50 кВт/м³, он перемещался по траектории в виде прямой линии по поверхности металла со скоростью 5 мм/с. Геометрическая 3D модель восстанавливаемого элемента представлена на рис. 1. Ω_1 , Ω_2 – поверхности свободные с конвективным теплообменом с окружающей средой и закрепленная соответственно. Для решения системы уравнений (1-12) использован метод конечных элементов, реализованный в среде Comsol MultiphysicsTM. Расчётная область содержала 9127 конечных элементов. Для интегрирования нестационарной задачи использовался неявный BDF метод 2-го порядка и параллельный разреженный прямой решатель MUMPS.

Чтобы оценить предельное напряжение при котором начинается пластическая деформация, использованы напряжения по Мизесу, которые рассчитываются из тензора напряжений

$$\sigma_{mis} = \sqrt{3J_2(\sigma)} , \quad (13)$$

где $J_2(\sigma) = \frac{1}{2} \sigma : \sigma$ – второй инвариант тензора напряжений.

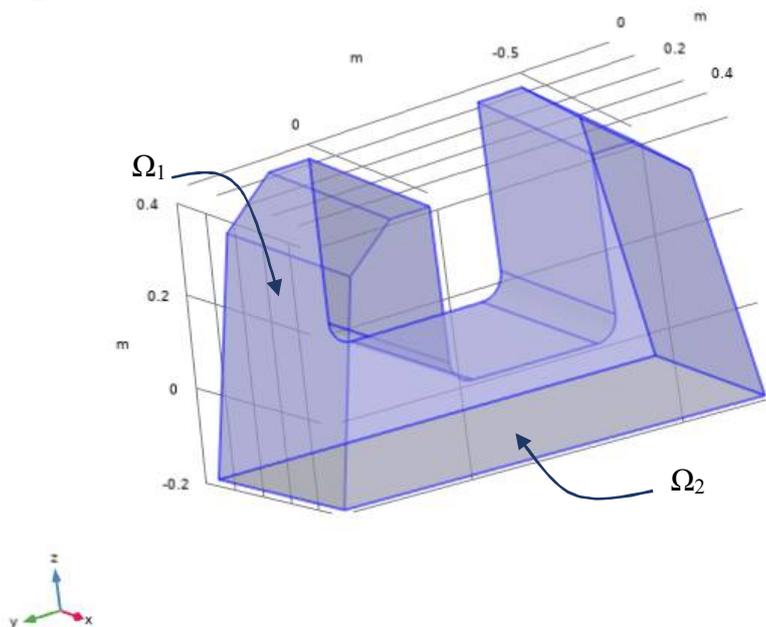


Рис. 1

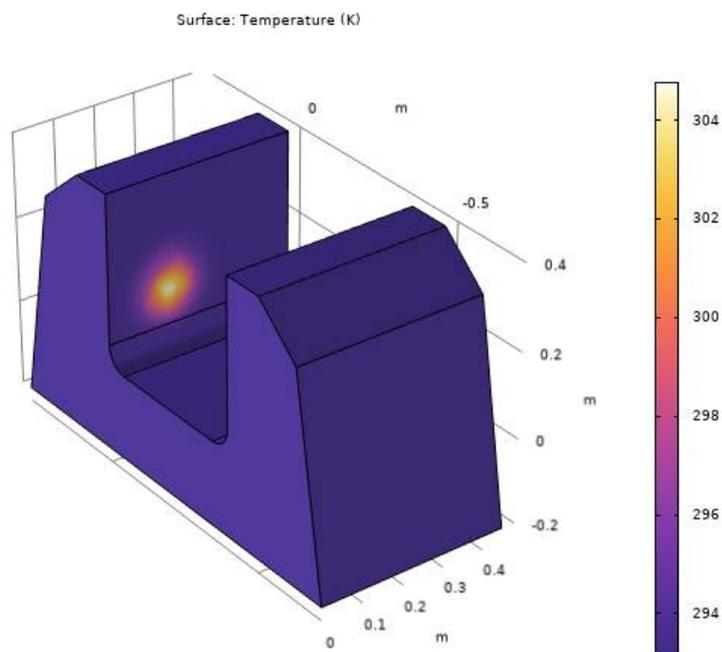


Рис. 2

Рис. 1-4 иллюстрируют процессы неравномерного нагрева крепежного кронштейна и поверхности клинового паза (рис. 2), а также прогрев вглубь изделия (рис. 3), при перемещении источника тепловой энергии. На рис. 4 видно,

что вследствие теплового расширения происходит температурное расширение металла, что приводит к возникновению соответствующих напряжений, находящихся в области контакта с электрической дугой и в точке жесткого закрепления изделия (рис. 4, цветовая шкала). При этом наблюдается деформация кронштейна и изменение геометрии клиновидного паза (рис. 4, масштаб модуля вектора перемещений 1:1000).

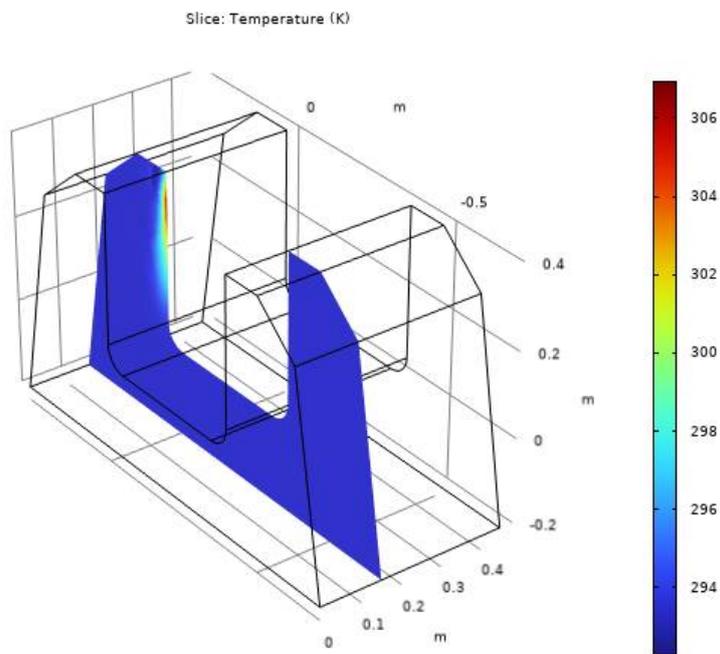


Рис. 3

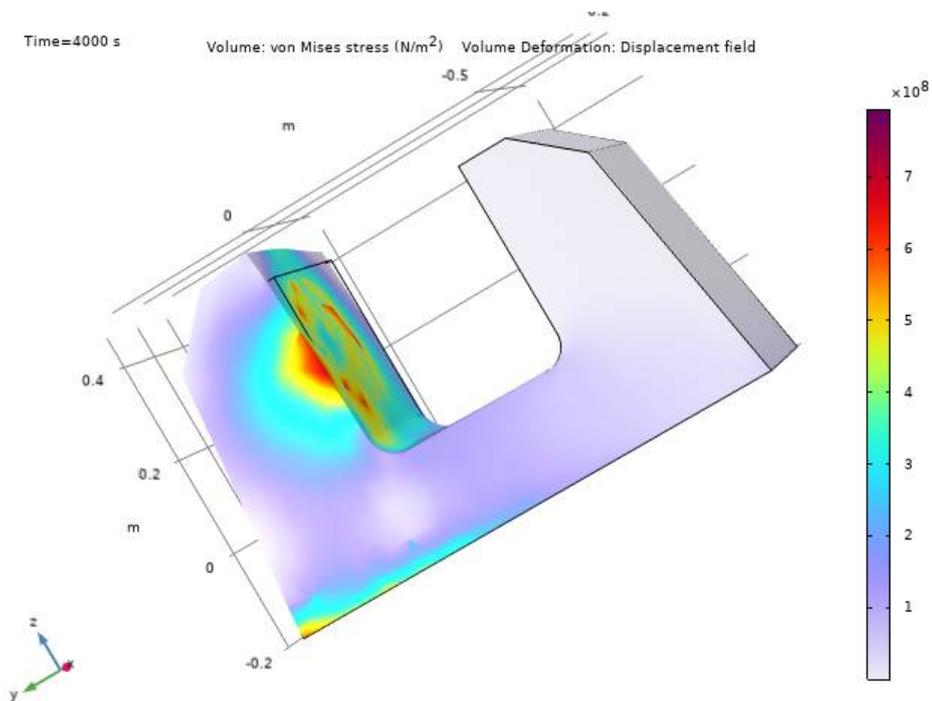


Рис. 4

Таким образом, разработанная математическая модель позволяет прогнозировать величину и локализацию деформации восстанавливаемой конструкции на основе заданной геометрии и параметров источника тепловой энергии (удельной мощности, траектории и скорости перемещения по ней наплавочного электрода).

Литература

1. Сидоров А.И. Восстановление деталей машин напылением и наплавкой. – М.: Машиностроение, 1987. – 192 с.
2. Рыкалин Н.Н. Расчёты тепловых процессов при сварке. – М.: ГНТИ Машиностроительной литературы, 1951. – 291 с.
3. Теория сварочных процессов / В.В. Фролов (ред.), В.Н. Волченко, В.М. Ямпольский и др. – М.: Высшая школа, 1988. – 559 с.
4. T.W. Eager and N.S. Tsai, "Temperature Fields Produced by Traveling Distributed Heat Sources," *Welding Journal*, Vol. 62, No. 12, 1983, pp. 346-355.
5. Alexiades V., Solomon A. D. *Mathematical Modeling of Melting and Freezing Processes*. — Washington DC: Hemisphere Publ. Co, 1993. — 323 p.
6. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. *Вычислительная теплопередача*. – М.: Едиториал УРСС, 2003. — 784 с.
7. Kanwal, R.P. *Generalized Functions: Theory and Technique*, 2nd ed. Boston, MA: Birkhäuser, 1998.
8. Mackerle, Jaroslav (2002). *Finite element analysis and simulation of welding - an addendum: a bibliography (1996-2001)*. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 10(3), 295-318. doi:10.1088/0965-0393/10/3/304
9. Stephansson, O., Hudson, J., Jing, L. (2004). *Coupled Thermo-Hydro-Mechanical-Chemical Processes in Geo-systems*. Нидерланды: Elsevier Science.

PREDICTIVE MODEL OF EVOLUTION OF DEFORMATION IN THE ELECTRIC ARC WELDING ZONE

M.I. Biryukov¹, U.N. Shalimov², A.A. Khvostov², E.A. Soboleva²

¹ ООО NPP "IZMERON - V", Voronezh

² Voronezh State Technical University

Abstract: the paper presents a mathematical model that formalizes the evolution of deformations of a metal structure during the process of thermal exposure during electric arc welding. An example is shown of predicting thermal deformations of a metal structure of a given geometry, power of a heat source, trajectory and speed of its movement using the example of the process of restoring the wedge grooves of the frame of a railway rolling stock bogie using the surfacing method.

Keywords: mathematical model, electric arc welding, thermal stress.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛЕТА БЕСПИЛОТНОГО ЛЕТАТЕЛЬНОГО АППАРАТА МАЛОГО РАДИУСА ДЕЙСТВИЯ С ВЕРТИКАЛЬНЫМ ВЗЛЕТОМ

А.Е. Кожемякин¹, Т.И. Сушко¹, Т.В. Пашнева²

¹ВУНЦ ВВС «ВВА им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж

²Воронежский государственный технический университет

Tat120675@yandex.ru

Аннотация: целью данной работы является разработка, конструирование трёхмерных моделей элементов БПЛА малого радиуса действия массой до 20 кг с технологией ВВП и моделирование его полета посредством САД – программ. Для достижения поставленной цели также будут рассмотрены вопросы, связанные с улучшением тактико-тактических характеристик, безопасного порога уровня шума аппарата, увеличения дальности полета и грузоподъемности, по сравнению с имеющимися характеристиками уже известных ранее разработчиков посредством физического компьютерного моделирования.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, беспилотные летательные аппараты, технологии вертикального взлета и посадки.

В современном мире беспилотные летательные аппараты (БПЛА) необходимы и востребованы в различных областях научно-исследовательской, технической и военной деятельности. При разработке и моделировании полетов БПЛА возникает необходимость улучшения аэродинамических свойств воздушных аппаратов российского производства, модернизации комплекса наземного управления, применения различных технологий взлета и посадки. Как известно из литературных источников, применение технологии вертикального взлета и посадки (ВВП) БПЛА позволяет значительно увеличить их гибкость, мобильность и оперативность, возможность выполнения заданий в условиях и местах, которые не всегда доступны для традиционных летательных аппаратов. В литературных источниках и сайтах Internet широко представлен ряд зарубежных разработок БПЛА с технологией вертикального взлета и посадки. К ним относят:

1. DJI Mavic 2 Enterprise Dual – многоцелевой коммерческий дрон универсальный в использовании в различных условиях, включая ограниченные пространства и труднодоступные районы.

2. Boeing Insitu ScanEagle – оснащен системой ВВП, что делает его гибким и мобильным для разведки в различных условиях.

3. Lockheed Martin Indago – применяется в области разведки, наблюдения, поиска и спасения. ВВП позволяет ему выполнять операции в городских условиях и других труднодоступных местах.

4. Northrop Grumman MQ-8 Fire Scout – этот вертолетный БПЛА оборудован системой ВВП, позволяющей ему оперировать с небольших палубных ко-

раблей и выполнять различные миссии, включая морскую разведку и наблюдение.

Российские БПЛА с ВВП все еще находятся в стадии инженерных разработок. В современных условиях необходимо ускоренное внедрение разработок различных модификаций в производство и их апробацию на практике. Одним из ограничений применения БПЛА малого радиуса действия является необходимость наличия полосы для взлета и посадки. По нашему мнению, расширить возможности применения БПЛА малого радиуса действия, в местах отсутствия полос, аэродромов или в тех районах, где требуется оперативность, может технология ВВП с многоосевыми вентиляторами для создания подъемной силы, позволяющей летательным аппаратам взлетать и приземляться вертикально, обеспечивая им большую гибкость в выборе площадки для операций. Хотя технология ВВП обладает многими преимуществами, существуют и некоторые ограничения, которые должны быть учтены при разработке БПЛА малого радиуса действия, а именно, технические проблемы, требующие инженерных решений, такие, как увеличение эффективности и безопасности полета, снижение веса и шума, улучшение автономности и управляемости системы. Выбранная тема является актуальной, имеет значительный потенциал развития в различных областях, не только военной, но и охватывает области гражданской авиации, коммерческие операции и исследования. БПЛА малого радиуса действия с ВВП могут быстро вылетать и приземляться в различных точках, что особенно важно для спасательных операций, охраны границы и морских патрулирований, а также геодезических работ [1].

Целью данной работы является разработка, конструирование трёхмерных моделей элементов БПЛА малого радиуса действия массой до 20 кг с технологией ВВП и моделирование его полета посредством САД-программ. Для достижения поставленной цели также будут рассмотрены вопросы, связанные с улучшением тактико-тактических характеристик, безопасного порога уровня шума аппарата, увеличения дальности полета и грузоподъемности, по сравнению с имеющимися характеристиками уже известных ранее разработчиков посредством физического компьютерного моделирования. Для проведения исследования посредством SolidWorks 2021 были разработаны трехмерные модели крестовины, подкоса, вставки крепления, штанги для крепления двигателя, подкоса и крестовины, создавая конечно-разностную сетку, состоящую из трех элементов формы БПЛА (рис. 1). Далее в функции «Сборка» осуществляли сборку всех трехмерных моделей для получения трехмерного изображения мультикоптера.

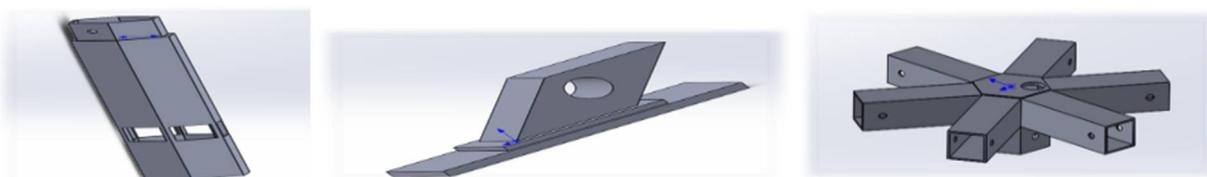


Рис. 1. Трёхмерные модели подкоса, вставки крепления и крестовины

Комплекс САПР SolidWorks [2], поддерживающий жизненный цикл изделий в соответствии с концепцией CALS-технологий, обладает всеми техническими возможностями для оформления чертежей, включая единую систему компьютерной квалификации. Представить процесс сборки БПЛА и изготовление его частей на 3D принтере в конструировании позволяет подход, выбранный нами для решения данной задачи, включающий процесс разбивки на этапы по времени и корректировки 3D моделей на основе алгоритма оптимизации математической модели. На передний план выходит замысел конструктора в виде инженерного проекта с визуальным наблюдением. Формат stl позволяет передавать трехмерные модели на 3D принтер для изготовления элементов БПЛА. Как выше было сказано, основной проблемой БПЛА ВВП является запуск с земли, который в условиях ограниченной местности может быть просто невозможен по объективным причинам (отсутствие взлетно-посадочной полосы). По нашему мнению, вертикальный запуск можно осуществлять, если внести некоторые конструктивные изменения подъема посредством системы электромагнитных замков (в виде 10 мм металлических шайб, приклеенных к фюзеляжу, количество 4) и добавления электростартера на двигатель внутреннего сгорания (ДВС), рис. 2.

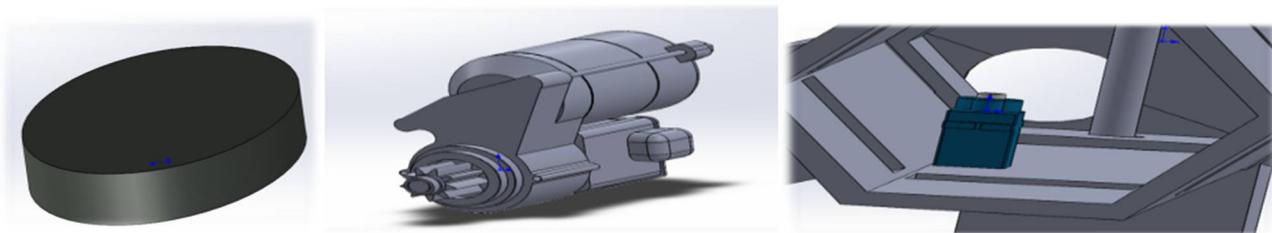


Рис. 2. Трехмерные конструкции электромагнитных замков на ДВС

Очевидно, что данная трехмерная конструкция мультикоптера с электромагнитными замками на ДВС, позволит производить вертикальный подъем БПЛА на заданную высоту. Далее происходит обесточивание электрозамков с дальнейшим пикированием БПЛА до набора необходимой скорости и переход с набора вертикальной скорости в горизонтальную с дальнейшим продолжением полета и выполнением необходимых задач пилотирования, рис. 3.

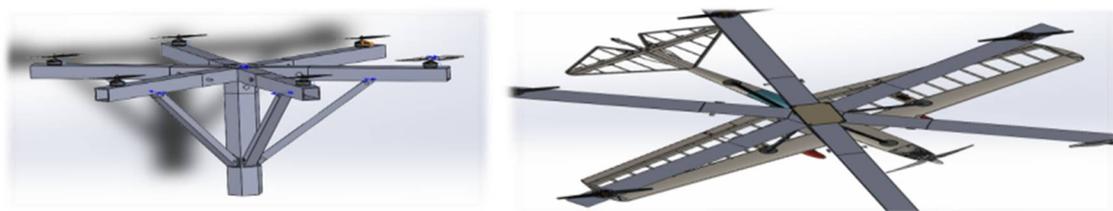


Рис. 3. Трехмерная модель коптера и БПЛА

Для подтверждения наших предположений был произведен расчет необходимой высоты и скорости полета БПЛА посредством компьютерного моделирования eCalc [3] в основу которой положены кинематические уравнения:

$$h = v_0 t + h_0 - \frac{gt^2}{2},$$

$$v = v_0 - gt,$$

$$h = \frac{v^2}{2g}.$$

Расчет максимальной полетной полосы по средствам компьютерного моделирования eCalc составил порядка 400 м, время подъёма около 9 с, скорость подъёма БПЛА на высоту около 88 м/с. При переходе с вертикального взлета на горизонтальный скорость полета составляет 31,3 м/с, что согласуется с диапазоном известных скоростей для масс до 20 кг. Дальность полета представлена на рис. 4.

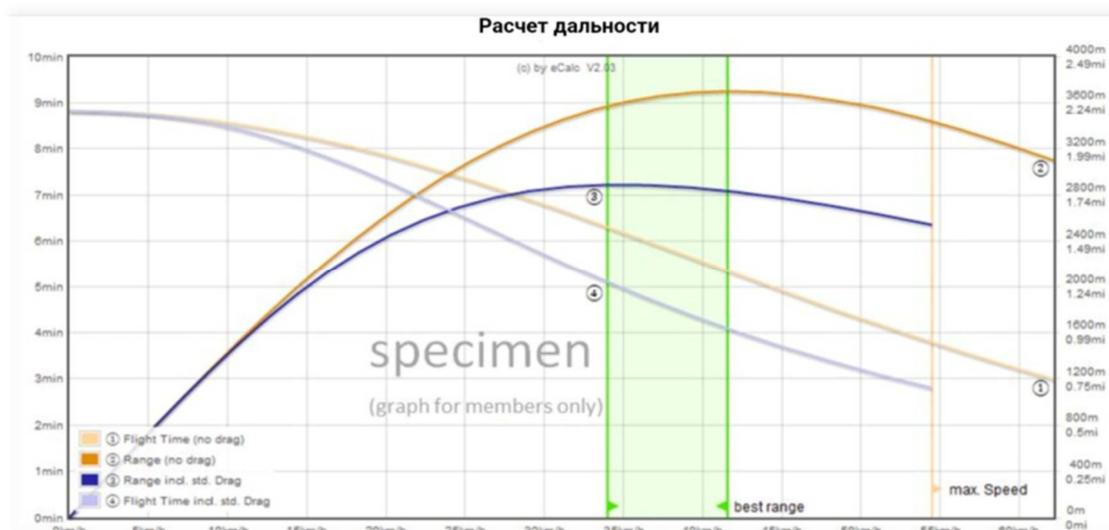


Рис. 4. Моделирование дальности полета

Таким образом, разработанная трехмерная модель мультикоптера отличается от других известных моделей с ВВП [4], тем, что поднимает в воздух помимо своего веса – БПЛА, при этом запас по тяговой вооруженности порядка 20 кг. Данный запас может быть использован для стабилизации всего комплекса в небе при порывах ветра, по принципу полета классического квадрокоптера.

Литература

1. Карякин В.В. Беспилотные летательные аппараты – новая реальность войны // Проблемы национальной стратегии. 2015. № 3 (30). С. 130-145.
2. SolidWorks – Программа CAD для 3D-проектирования | Dassault Systèmes. Программное обеспечение <https://www.3ds.com/ru/products/solidworks?ysclid=lxm4lyo8yy713615439> (дата обращения 12.04.2024).

3. eCalc – reliable electric drive simulations <https://www.ecalc.ch/> (дата обращения 12.04.2024).

4. ГОСТ Р 59520-2021 «Беспилотные авиационные системы. Функциональные свойства станции внешнего пилота».

SIMULATION OF THE FLIGHT OF A SHORT-RANGE UNMANNED AERIAL VEHICLE WITH VERTICAL TAKE-OFF

T.I. Sushko¹, A.E. Kozhemiakin¹, T.V. Pashneva²

¹Military Educational and Scientific Center of the Air Force “N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin Air Force Academy”, Voronezh

²Voronezh State Technical University

Abstract: the aim of this work is to develop and design three-dimensional models of elements of a short-range UAV weighting up to 20 kg with VTOL technology and to simulate its flight using CAD programs. To achieve this goal, issues related to improving the tactical characteristics, safe noise level threshold of the device, increasing the flight range and carrying capacity, in comparison with the existing characteristics of previously known developers will also be considered through physical computer modeling.

Keywords: computer modeling, unmanned aerial vehicles, vertical takeoff and landing technologies.

ФЛОКЕ-СПЕКТР ДИРАКОВСКОГО КРИСТАЛЛА В ПОЛЕ БИХРОМАТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

И.А. Конищев¹, С.В. Крючков², Е.И. Кухарь¹

¹ Волгоградский государственный технический университет

² Волгоградский государственный социально-педагогический университет

konishev_igor@mail.ru, eikuhar@yandex.ru

Аннотация: в рамках теории Флоке вычислена квазиэнергия дираковских электронов, подверженных действию высокочастотного бихроматического поля. Показана возможность перенормировки скорости Ферми, и найдена зависимость данной скорости от амплитуды переменного поля. Показана возможность увеличения интервала амплитуд поля, для которых применим полученный результат, за счет изменения вклада второй гармоники.

Ключевые слова: Флоке-спектр, дираковский кристалл, бихроматическое поле.

Введение

Открытие новых классов твердотельных структур таких как дираковские и вейлевские кристаллы имеет не только практическое [1], но и фундаментальное значение. Хорошо известно, что для низкоэнергетических электронов в свободном графене характерен конический тип закона дисперсии, в то время как закон дисперсии для электронов графена на подложке имеет гиперболический тип [2]. Математическое сходство электронных состояний в физике низкоразмерных систем и физике элементарных частиц дает возможность использовать современные наноматериалы в качестве платформы для моделирования эффектов квантовой электродинамики [3].

Возрастающее количество работ по исследованию эффектов топологической модификации энергетической структуры дираковских материалов за счет их взаимодействия с высокочастотным (ВЧ) электромагнитным (ЭМ) излучением объясняется тем обстоятельством, что задачи о взаимодействии кристалла с переменным полем являются нестационарными и, как следствие, эффекты, возникающие в таких системах, гораздо разнообразней [4], чем в тех же системах, но описываемых стационарным гамильтонианом. Среди них – динамическое наведение запрещенной зоны [5, 6], манипуляция положением дираковских точек [4], модификация структуры уровней Ландау в 2D электроном газе [7], перенормировка скорости Ферми [8], возможность перехода 2D дираковского полуметалла в состояние зонного изолятора в случае взаимодействия электронной подсистемы с бихроматическим полем [9] и т.д. Кроме всего прочего так называемые Флоке-топологические изоляторы уже реализованы в лабораторных условиях [10]. Ниже исследуется возможность перенормировки скорости Ферми для дираковских электронов, подверженных действию бихроматического электрического поля волны.

Перенормировка гамильтониана в ВЧ поле

Математической основой моделирования явлений, возникающих в квантовых системах, подверженных ВЧ полю, является Флоке-формализм [5]. Последний заключается в перенормировке гамильтониана системы, находящейся в периодическом поле, таким образом, чтобы проблема временной эволюции сводилась к задаче на собственные значения перенормированного гамильтониана, не зависящего от времени. Перенормировка гамильтониана происходит с использованием унитарных операторов, включающих в себя быстро осциллирующие функции. В этом случае говорят о Флоке-спектре системы, а соответствующие Флоке-эффекты носят характер динамически наведенных (усредненных по времени) состояний [10]. Такой подход успешно использовался для объяснения указанных выше Флоке-эффектов.

Пусть дираковский кристалл связан с плоскостью xy , а ЭМ излучение распространяется вдоль оси Oz так, что электрическая составляющая осциллирует вдоль графеновой плоскости. В силу малости толщины моноатомного слоя можно воспользоваться дипольным приближением и считать, что электрическое поле в той области пространства, где расположен образец, не зависит от координат. Вместе с этим гамильтониан системы также не будет зависеть от координат:

$$\hat{H}(\vec{p}, t) = v_F \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma}, \quad (1)$$

где $\vec{\sigma} = (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$ – матрицы Паули, v_F – скорость Ферми, $\vec{A}(t+T) = \vec{A}(t)$ – векторный потенциал ЭМ поля волны в плоскости xy , T – период ЭМ излучения. Таким образом, задача о решении уравнения $i\hbar\psi = \hat{H}(t)\psi$ удовлетворяет требованиям теоремы Флоке, согласно которой спинор ψ , описывающий состояние электрона в 2D гексагональной структуре, можно записать в виде

$$\psi(t) = e^{-\frac{i\tilde{\varepsilon}t}{\hbar}} \phi(t). \quad (2)$$

Здесь $\tilde{\varepsilon}(\vec{p})$ – квазиэнергия электрона, $\phi(t+T) = \phi(t)$. Подставляя (2) в уравнение для спинора ψ , и считая ЭМ волну поляризованной вдоль оси Oy , приходим к следующему уравнению:

$$-i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} + v_F p_x \hat{\sigma}_x \phi + v_F \left(p_y + \frac{e}{c} A_y \right) \hat{\sigma}_y \phi = \tilde{\varepsilon} \phi. \quad (3)$$

Пусть напряженность электрического поля волны в плоскости xy имеет вид:

$$E_y = E_0 (\sin \omega t + 4\gamma \sin 2\omega t), \quad (4)$$

где ω и 2ω – частоты в спектре излучения. Совершим теперь унитарное преобразование $\phi = \hat{U}\chi$, оператор которого имеет вид:

$$\hat{U} = e^{-ia_0(\sin \omega t + \gamma \sin 2\omega t)\hat{\sigma}_y}. \quad (5)$$

Здесь $a_0 = eE_0 v_F / \hbar \omega^2$ – безразмерная амплитуда. После ряда преобразований придем к уравнению:

$$-i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} + v_F p_x \hat{\Sigma}_x(t) \chi + v_F p_y \hat{\sigma}_y \chi = \tilde{\varepsilon} \chi, \quad (6)$$

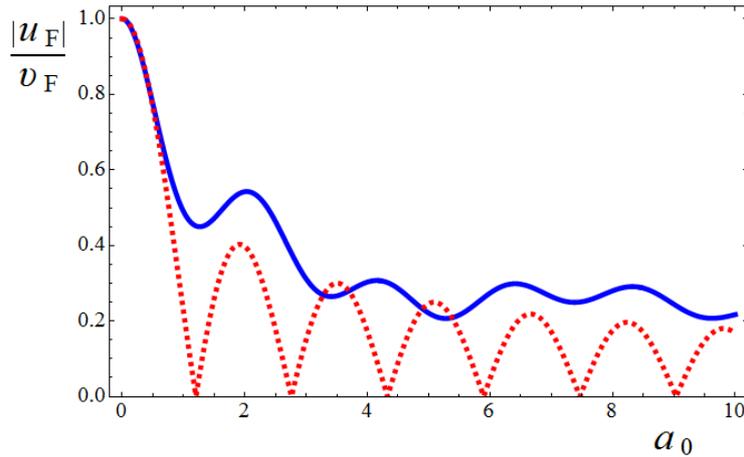
где обозначено: $\hat{\Sigma}_x = \hat{U}^\dagger \hat{\sigma}_x \hat{U}$. Представим спинор $\chi(t)$ в виде постоянной и ВЧ частей: $\chi(t) = \chi_0 + \chi_{ac}(t)$, $\chi_0 = \text{const}$, $\langle \chi_{ac} \rangle = 0$, причем $|\chi_{ac}| \ll |\chi_0|$. После усреднения (6) по периоду ВЧ поля, получим $\hat{H}_{\text{eff}} \chi_0 = \tilde{\varepsilon} \chi_0$, где \hat{H}_{eff} – новый эффективный гамильтониан, равный:

$$\hat{H}_{\text{eff}} = u_F p_x \hat{\sigma}_x + v_F p_y \hat{\sigma}_y, \quad (7)$$

где u_F – скорость Ферми, перенормированная действием ВЧ поля и равная:

$$u_F = v_F J_0(2a_0) J_0(2\gamma a_0) + 2v_F \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(2a_0) J_n(2\gamma a_0). \quad (8)$$

Отметим, что эффективный гамильтониан (7) адекватно описывает динамику особого «электрон-фотонного» состояния при условии высокой частоты переменного поля [5, 6]: $\hbar \omega \gg v_F p$.



Зависимость перенормированной скорости Ферми от амплитуды переменного поля. Сплошная линия – $\gamma = 0.5$; пунктирная линия – $\gamma = 0$ (монохроматическое поле [8])

Флоке-спектр

Собственные значения гамильтониана (7) составляют Флоке-спектр рассматриваемой системы: $\tilde{\varepsilon} = \pm \sqrt{u_F^2 p_x^2 + v_F^2 p_y^2}$. Как видно из последней формулы действие ВЧ излучения приводит к модификации закона дисперсии носителей заряда в дираковском кристалле так, что данный закон перестают быть изотропным в p -пространстве: $u_F \neq v_F$ при $a_0 \neq 0$. Данный эффект был предсказан в [8] для линейно поляризованного монохроматического поля. Однако в случае бихроматического поля зависимость параметра u_F от амплитуды ВЧ поля a_0 иная чем в [8]. Данная зависимость показана на рисунке сплошной линией.

Заключение

Выше в рамках теории Флоке вычислена энергия связанного «электрон-фотонного» состояния в дираковском кристалле, подверженном действию бихроматического поля. Показано, что действие такого поля (как и монохроматического [8]) приводит к перенормировке скорости Ферми. Следует иметь в виду, что значения u_F , лежащие вблизи нуля, нарушают неравенство $|\chi_{ac}| \ll |\chi_0|$. Поэтому результат (8) справедлив для амплитуд a_0 , далеких от нулей функции (8). Как видно из рисунка, при надлежащем подборе параметра γ , характеризующего вклад второй гармоники, можно избежать наличия нулевых значений параметра u_F для достаточно широкого интервала амплитуд переменного поля по сравнению с монохроматическим полем [8]. Это обстоятельство позволяет увеличить область применимости формулы (8).

Литература

1. Datta, B. / B. Datta, J. Vaidya, S. Ghatak, R. Dhingra, R. Mondal, J. Jesudasan, A. Thamizhavel, M.M. Deshmukh. // *Applied Physics Letters*. – 2021. – V. 119. – P. 133501.
2. Novikov D.S. / D.S. Novikov. // *Physical Review B*. – 2007. – V. 76. – P. 245435.
3. Фирсова, Н.Е. / Н.Е. Фирсова, С.А. Ктиторов. // *Физика твердого тела*. – 2021. – Т. 63(2). – P. 277.
4. Bucciandini, L. / L. Bucciandini, S. Roy, S. Kitamura, T. Oka. // *Physical Review B*. – 2017. – V. 96. – P. 041126(R).
5. Oka, T. / T. Oka, H. Aoki. // *Physical Review B*. – 2009. – V. 79. – P. 081406.
6. Kibis, O.V. / O.V. Kibis. // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81. – P. 165433.
7. Dini, K. / K. Dini, O.V. Kibis, I.A. Shelykh. // *Physical Review B*. – 2016. – V. 93. – P. 235411.
8. Kibis, O.V. / O.V. Kibis, S. Morina, K. Dini, I.A. Shelykh. // *Physical Review B*. – 2016. – V. 93. – P. 115420.
9. Кухарь, Е.И. / Е.И. Кухарь, С.В. Крючков. // *Журнал технической физики*. – 2022. – Т. 92. – С. 337.
10. Weber, C.P. / C.P. Weber. // *Journal of Applied Physics*. – 2021. – V. 129. – P. 070901.

FLOCKET SPECTRUM OF A DIRAC CRYSTAL IN THE FIELD OF BICHROMATIC RADIATION

I.A. Konischev¹, S.V. Kryuchkov², E.I. Kukhar¹

¹ Volgograd State Technical University

² Volgograd State Socio-Pedagogical University

Abstract: within the Floquet theory the quasienergy of Dirac electrons subjected to the action of a high-frequency bichromatic field is calculated. The possibility of renormalization of the Fermi velocity is shown. The dependence of such velocity on the amplitude of the alternating field is found. The possibility of increasing the range of field amplitudes for which the obtained result is applicable is shown by changing the contribution of the second harmonic.

Keywords: Floquet spectrum, Dirac crystal, Bichromatic radiation.

СВЕРХПРОВОДЯЩЕЕ КОЛЬЦО МИКРОННЫХ РАЗМЕРОВ ВО ВНЕШНЕМ ОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Г.Е. Шунин, В.В. Пешков, С.А. Кострюков, В.А. Шунина

Воронежский государственный технический университет

vmfmm@mail.ru

Аннотация: приведены результаты численных расчётов распределения вектора индукции магнитного поля, вблизи сверхпроводящего кольца микронных размеров в мейсснеровском состоянии во внешнем однородном магнитном поле. Полученные результаты могут быть полезны при разработке подвесов сверхпроводящих тел микро- и нанометровых размеров для экспериментов в области квантовой левитодинамики.

Ключевые слова: сверхпроводящее кольцо, магнитное поле, краевая задача, метод конечных элементов.

Для экспериментов в области квантовой левитодинамики [1] разработан и исследован подвес сверхпроводящих тел микронных размеров в магнитном поле, создаваемом плёночными сверхпроводящими микрокатушками [2]. Теоретически была показана возможность осуществления левитации сверхпроводящих тел в неоднородном магнитном поле сверхпроводящих концентраторов внешнего однородного магнитного поля [3]. Поэтому представляет интерес проведение трёхмерного конечно-элементного анализа распределения магнитного поля вблизи сверхпроводящего кольца микронных размеров в однородном магнитном поле, которое может быть использовано для подвеса сверхпроводящих тел микронных и нанометровых размеров.

В статье представлены результаты исследований распределения вектора магнитной индукции \mathbf{B} вблизи сверхпроводящего кольца, с прямоугольным сечением (внутренний радиус 0.6 мкм, внешний радиус 1 мкм, толщина 0.2 мкм), в мейсснеровском состоянии во внешнем однородном магнитном поле ($|\mathbf{B}_0| = 0.05$ Тл), перпендикулярном плоскости кольца.

Численно решалась краевая задача для векторного уравнения Лапласа

$$\Delta A = 0$$

с граничным условием на поверхности кольца

$$\mathbf{n} \times \mathbf{A} = 0$$

и с граничным условием

$$\mathbf{n} \times \mathbf{H} = \mathbf{n} \times \mathbf{H}_0$$

на внешней границе в форме сферы с радиусом 6 мкм, центр которой совпадает с центром кольца.

Здесь \mathbf{A} – векторный магнитный потенциал, \mathbf{n} – внутренняя нормаль к поверхностям сферы и кольца, $\mathbf{H}_0 = (0, 0, B_0 / \mu_0)$, $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$, μ_0 – магнитная проницаемость вакуума.

Численное решение краевой задачи осуществлялось с помощью системы конечно-элементного анализа COMSOL Multiphysics 4.2 [4]. Область решения задачи разбивалась на векторные конечные элементы второго порядка. Число степеней свободы – около 2,7 млн.

Рассчитывалось распределение вектора индукции магнитного поля с целью определения точек, в которых модуль вектора \mathbf{B} магнитной индукции имеет локальный минимум. В области этих точек может быть осуществлена левитация сверхпроводящих микро-наночастиц.

На рис. 1-2 представлены теневые графики модуля вектора индукции магнитного поля во всей области решения краевой задачи в координатных плоскостях Oyz и Oxy , соответственно.

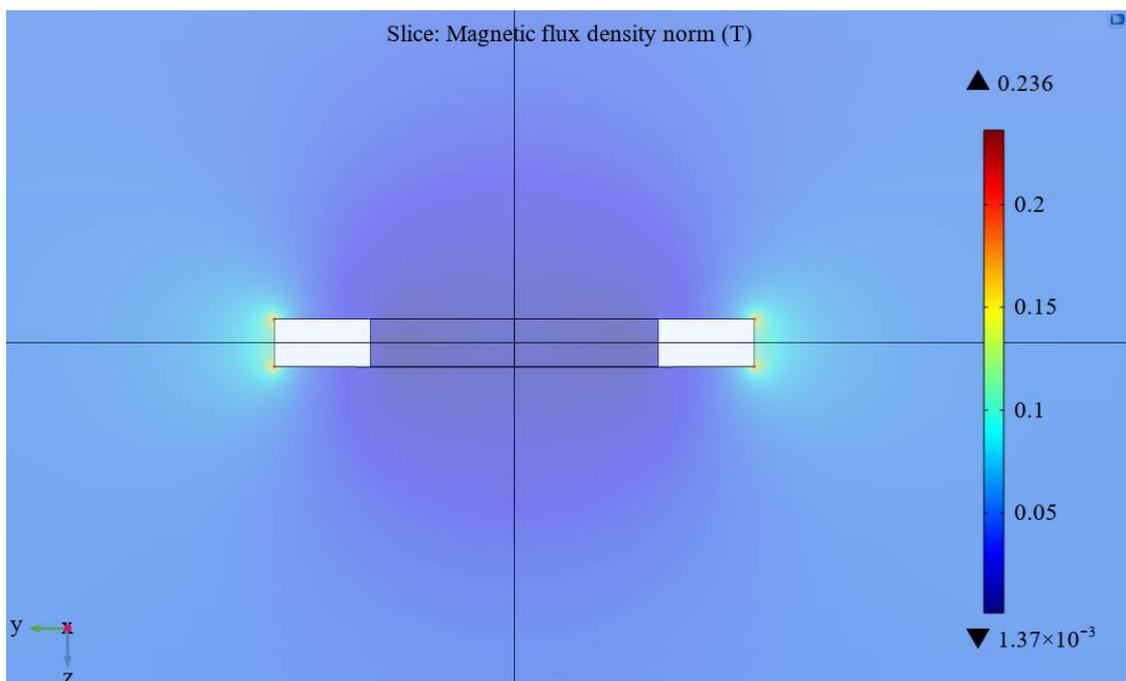


Рис. 1

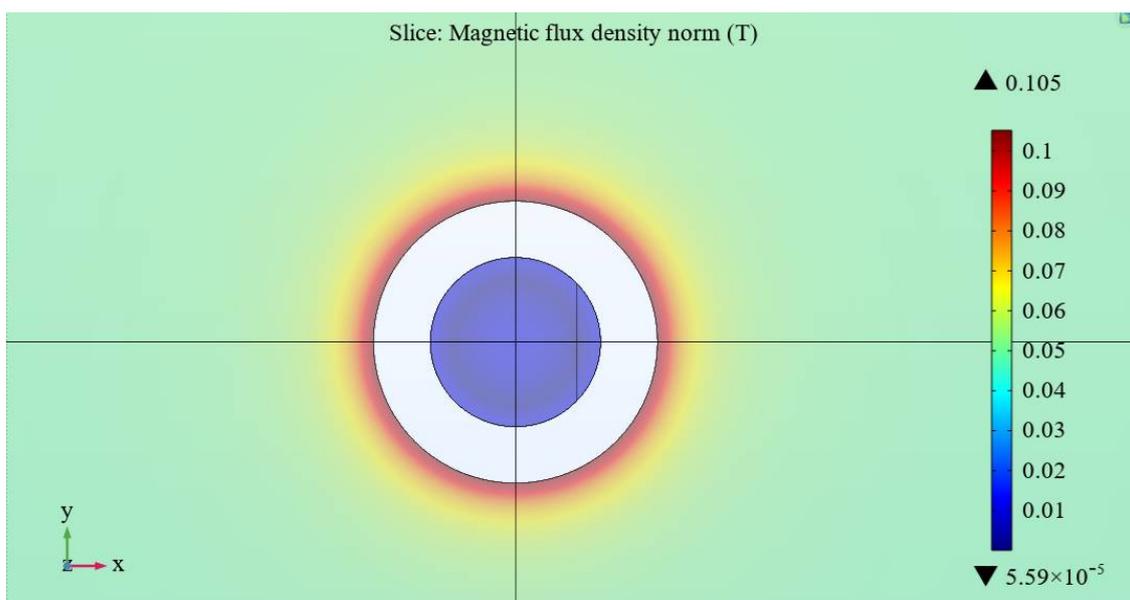


Рис. 2

Область с минимальными значениями модуля вектора индукции магнитного поля находится внутри кольца (рис. 3-4).

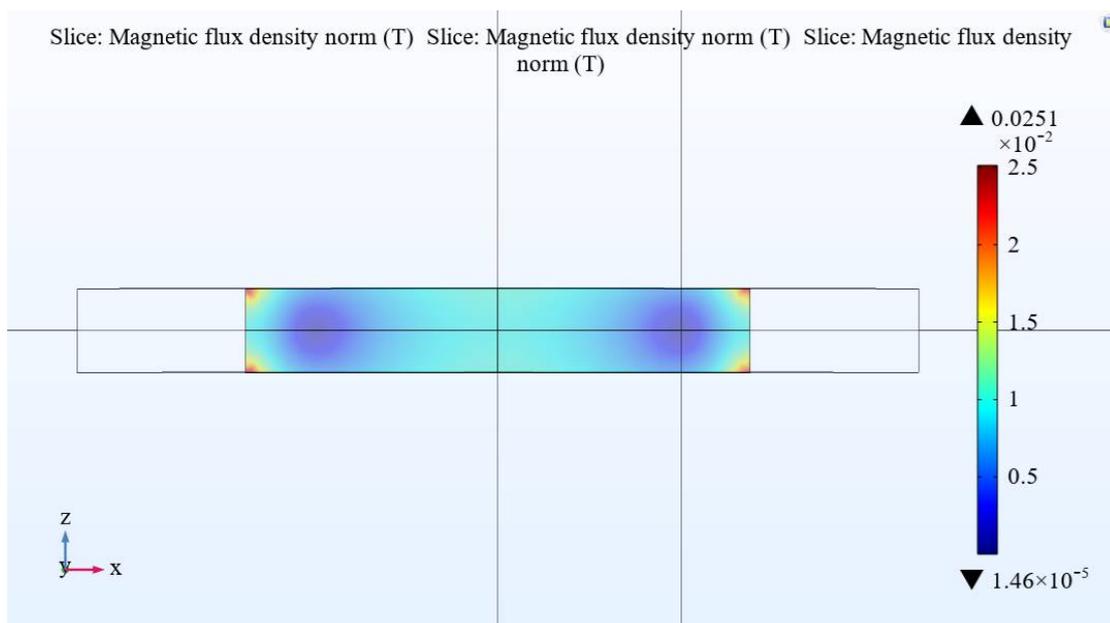


Рис. 3

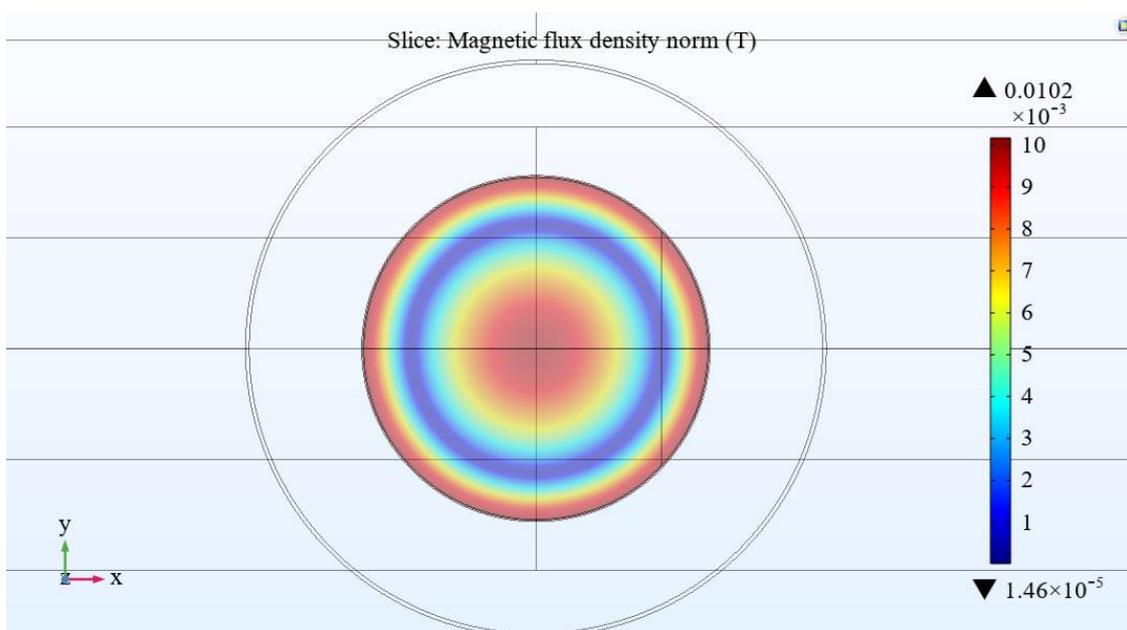


Рис. 4

Чётко видны области, в которых модуль индукции магнитного поля приближается к нулю.

На рис. 5 показаны силовые линии индукции магнитного поля вблизи сверхпроводящего кольца в плоскости Ouz . Из-за эффекта Мейсснера магнитное поле внутрь кольца не проникает при полях, меньших критического.

Следует отметить, что в области между кольцом и точками, в которых магнитное поле обращается в ноль, происходит инверсия направления вектора индукции магнитного поля. Это приводит к равенству нулю полного потока вектора индукции магнитного поля через кольцо.

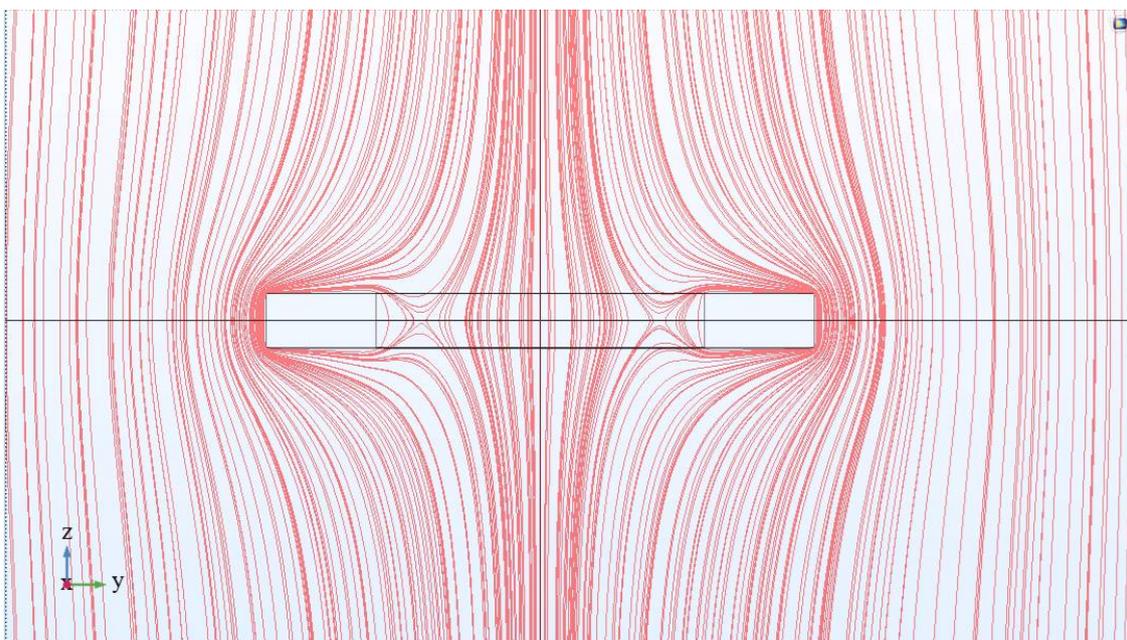


Рис. 5

На рис. 6. представлен график распределения модуля вектора индукции магнитного поля вдоль оси Oy .

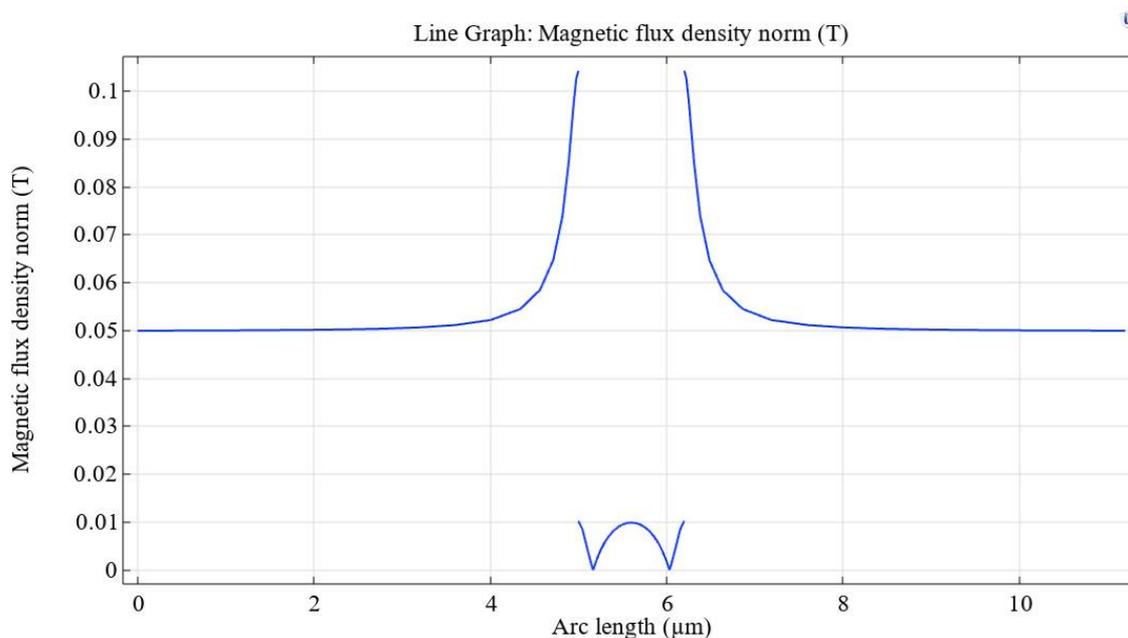


Рис. 6

Из этого рисунка видно, что индукция магнитного поля обращается в ноль в двух точках с координатами $(-0.4355, 0, 0)$ и $(0.4355, 0, 0)$. В силу цилиндрической симметрии задачи геометрическое место таких точек – окружность радиуса 0.4355 мкм, лежащая в плоскости Oxy .

Был также рассчитан полный магнитный поток через кольцо. Как и следовало ожидать, с точностью до 10^{-31} Тл он равен нулю в соответствии с классической электродинамикой сверхпроводников.

Литература

1. Gonzalez-Ballester C. Levitodynamics: Levitation and control of microscopic objects in vacuum / C. Gonzalez-Ballester, M. Aspelmeyer, L. Novotny, R. Quidant, O. Romero-Isart // *Science* 374, eabg3027 (2021).
2. Marti Gutierrez Latorre. Superconducting Microsphere Magnetically Levitated in an Anharmonic Potential with Integrated Magnetic Readout / Marti Gutierrez Latorre, Gerard Higgins, Achintya Paradkar, Thilo Bauch and Witlef Wiczorek // *Physical Review Applied* 19, 054047 (2023).
3. Кудряш А.А. Конечно-элементный анализ взаимодействия сверхпроводящих шаров в однородном магнитном поле / А.А. Кудряш, Г.Е. Шунин // *Системы управления и информационные технологии*. – 2015. – № 4.1 (62) – С. 131-138А
4. COMSOL Multiphysics user's guide. 2011 COMSOL 4.2.

MICRON-SIZED SUPERCONDUCTING RING IN AN EXTERNAL UNIFORM MAGNETIC FIELD

G.E. Shunin, V.V. Peshkov, S.A. Kostryukov, V.A. Shunina

Voronezh State Technical University

Abstract: near a micron-sized superconducting ring in the Meissner state in an external homogeneous magnetic field are presented. The results obtained can be useful in the development of suspensions of superconducting bodies of micro-nanometer dimensions for experiments in the field of quantum levitodynamics.

Keywords: superconducting ring, magnetic field, boundary value problem, finite element method.

О НЕКОТОРЫХ ЭТАПАХ РАЗВИТИЯ КВАНТОВОЙ ХИМИИ В РОССИИ

К.В. Боженко

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, Черноголовка
bogenko@icp.ac.ru

Аннотация: в обзоре приводятся воспоминания автора об истории развития квантовой химии в годы ее становления в России. А также о появлении программного обеспечения в стране. Приводятся некоторые работы с участием автора. Кратко рассмотрены квантово-химические модели для описания некоторых реакций внедрения в связь в сопоставлении с известными подходами Вудворда-Гоффмана и Фукуи. Приведены основы работ с участием автора по дизайну бифункциональных соединений.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, молекулярные орбитали, реакции внедрения в связь, бифункциональные материалы.

С момента возникновения и до настоящего времени в России, как и во всем мире, квантовая химия является самостоятельным направлением квантовой механики. По мнению многих исследователей, академик Я.К. Сыркин и профессор М.Е. Дяткина являются основоположниками квантовой химии в СССР. Они активно пропагандировали метод молекулярных орбиталей [1], который лег в основу всех ее расчетных методов [2-7], реализованных в современных квантово-химических программах. В этом сказался дар научного предвидения, так как еще не было метода МОЛКАО, предложенного Рутааном [8] и являющегося практической реализацией метода Хартри-Фока. Именно метод молекулярных орбиталей позволил плодотворно решать уравнение Шредингера для различных многоэлектронных систем. Наиболее важным отличием метода молекулярных орбиталей от популярного тогда метода Гайтлера-Лондона [9] считается, что любой электрон в молекуле движется в усредненном поле остальных электронов и ядер. Таким образом, здесь отсутствует традиционное понятие направленных химических связей. В связи с этим понятно, что вначале многие химики были противниками этого метода, который Я.К. Сыркин и М.Е. Дяткина называли методом молекулярных орбит. Только по истечении многих лет, после включения в квантово-химические программы локализованных орбиталей был устранен этот «недостаток» метода молекулярных орбиталей. Старшему поколению химиков хорошо известны трудности, с которыми столкнулись Я.К. Сыркин и М.Е. Дяткина. Эта борьба за торжество истины, безусловно, заслуживает самого глубокого уважения. Попутно замечу, что практически все мои работы (около 270) выполнены методами, в основе которых лежит использование молекулярных орбиталей.

Сейчас перед рассмотрением конкретных задач, решаемых в процессе развития квантовой химии, хотел бы вспомнить об одном важном организаци-

онном вопросе, обсуждавшемся в конце семидесятых годов двадцатого века у нас в стране. В то время решалось – надо ли писать самим квантово-химические программы или пользоваться готовыми зарубежными программными комплексами. На первый взгляд, кажется ясным, что надо самим браться за этот труд, чтобы впоследствии не отстать от стран, где такие программы пишутся. Однако, для написания мощных программных комплексов надо объединить большие коллективы программистов, что и было тогда в странах, разрабатывавших GAMESS, GAUSSIAN, MOLPRO и некоторые другие программы. В СССР такой возможности, судя по всему, не было. Поэтому более эффективным оказался путь приобретения таких программ в рамках международного разделения труда. Очевидно, что этот путь является предпочтительным не только для российских ученых, но и для представителей других развитых стран, где такие программные комплексы не создаются. Поэтому исследователи, выполняющие систематические расчеты, пошли по пути приобретения готовых программных комплексов.

Дальше постараюсь поделиться воспоминаниями о некоторых результатах, полученных с моим участием в институтах РАН. Причем практически все мои работы (около 270) выполнены методами, в основе которых лежит использование молекулярных орбиталей.

Считается, что квантовая химия решает следующие основные задачи:

1. Предсказание возможности существования различных молекулярных систем в виде устойчивой комбинации атомов.
2. Предсказание геометрической и электронной структуры таких систем.
3. Предсказание наиболее вероятных путей протекания химических реакций.
4. Осуществление компьютерного дизайна соединений с заданными свойствами.

Вместе с прогрессом в области вычислительной техники наиболее актуальными стали задачи, недоступные на заре развития квантовой химии – то есть относящиеся к п. 3 и 4. Поэтому задачи, относящиеся к данным пунктам, рассмотрены на нескольких примерах в этом небольшом обзоре.

Вот некоторые задачи из них. В середине семидесятых годов в нашей стране только начинались расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) химических реакций. В связи с развитием, предложенной ранее профессором О.П. Чаркиным, модели валентных состояний, описывающей закономерности энергий последовательного разрыва связей в изозарядных переменновалентных рядах, мы предложили модель [10-12] для оптимальных путей сближения реагентов в реакциях типа $\text{MX}_{k-2} + \text{X}_2 \rightarrow \text{MX}_k$.

Основные положения качественной модели для описания приближенного механизма реакций внедрения в связь состоят в следующем:

1. Если сближение реагентов MX_{k-2} и X_2 вдоль наикратчайшего в геометрическом отношении пути связано с пересечением термов¹ и скачкообразным

¹ Под пересечением термов здесь понимается пересечение потенциальных кривых, отвечающих разным спиновым мультиплетностям реакционной системы.

промотированием атома М, а эффективное донорно-акцепторное взаимодействие при этом невозможно, то барьеры велики при больших энергиях промотирования $E_V(M)$ и малы, если $E_V(M)$ малы. Если эффективное донорно-акцепторное взаимодействие разрешено без всяких затрат на $E_V(M)$, то барьеры могут вообще отсутствовать.

2. Если наикратчайший путь запрещен, то из всевозможных остальных путей реакций минимальный активационный барьер будет отвечать тем углам атаки и взаимным ориентациям реагентов, где на протяжении всего пути реакции имеются наиболее благоприятные возможности для эффективного донорно-акцепторного взаимодействия реагентов без существенных затрат энергий $E_V(M)$ на скачкообразное промотирование.

В отличие от известных моделей такого типа наша модель вводит количественную характеристику оценки высоты барьера – энергию промотирования атома М $E_V(M)$, которая может быть оценена из атомных спектров. Согласно модели, барьер должен быть большим при больших энергиях промотирования $E_V(M)$ и малым при малых $E_V(M)$. Кроме этого, например, правила Вудворда-Гоффмана [13] не дают рекомендаций по поиску безбарьерных путей реакций, если наикратчайший путь запрещен. В рамках подхода Фукуи [14]² и Пирсона [15] можно в принципе получить рекомендации по поиску путей реакций с минимальными барьерами, но в них полностью игнорируется механизм перераспределения электронной плотности в ходе реакции и не исследуется механизм внутримолекулярных взаимодействий, обуславливающих возникновение барьеров. Самым важным преимуществом нашей модели является возможность сравнения высот барьеров однотипных реакций по величине, как энергий промотирования $E_V(M)$, так и энергий синглет-триплетных или дублет-квартетных возбуждений молекул MX_n , содержащих центральный атом М.

Несколько лет назад по инициативе академика С.М. Алдошина нами начато исследование бифункциональных соединений, обладающих одновременно фотохромными и магнитными свойствами. Бифункциональные материалы чрезвычайно важны при создании новых дисплеев, устройств хранения и преобразования информации и энергии, сенсоров и т.д. [16]. Они состоят из анионных слоев магнитной подрешетки, между которыми располагаются фотохромные катионы, например, спиропираны. На сегодняшний день известны гибриды фотохромного диарилэтена и ферромагнитных слоистых соединений Co^{II} , Cu^{II} . Однако, наиболее подходящими для создания таких материалов оказались катионы спиропиранов действующих, как фотопереклюатели магнитных свойств ряда гибридов на основе биметаллического оксалата Cr^{III} и Mn^{II} , дитиооксалата Fe^{III} и Fe^{II} и тиофосфата Mn^{II} . Первый фотомагнитный гибрид был получен С. Бенард (S. Bénard) в 2001 г., второй – в лаборатории академика С.М. Алдошина в 2007 г., где в настоящее время проводятся исследования, направленные на получение кристаллов фотохромных гибридных материалов с оксалатной подрешеткой из других пар металлов (Cr и Ni, Fe и Mn, Cr и Co и

² Модели Вудворда-Гоффмана и Фукуи были удостоены Нобелевских премий.

др). Он получен на основе катионного спиропирана, содержащего четвертичный атом N^+ в пиридиновом цикле, вынесенном в боковую алифатическую цепочку. Его магнитная подрешетка состоит из комплексов, образованных оксалатом в качестве межметалльного мостика и парой Cr^{III} и Mn^{II} - $[Cr^{III}Mn^{II}(ox)_3]^-$. Данное бифункциональное соединение является ферромагнетиком с температурой Кюри 5.1 К, значение $\mu_{эфф.}$ при высоких температурах (300 К) $\sim 7 \mu_B$ хорошо согласуется с расчетным $7.07 \mu_B$ ($g = 2$) для двух парамагнитных ионов Mn^{II} и Cr^{III} [16]. На этом пути параллельно с основной задачей по поиску таких материалов нам удалось выяснить физический смысл константы обменного взаимодействия. Таким образом, данные исследования являются пионерскими.

Подводя итоги данного небольшого сообщения, можно заключить, что, начиная с возникновения квантовой химии, как самостоятельной области квантовой механики, до настоящего времени, исследования наших ученых по своему уровню не уступают зарубежным исследованиям и пользуются значительной популярностью. Об этом свидетельствуют работы, опубликованные в ведущих научных изданиях, а также регулярные приглашения к участию на крупных международных конференциях.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность своим учителям – профессору О.П. Чаркину и ведущему научному сотруднику Н.М. Клименко за внимание ко мне в период становления в науке и в последующие годы, а также признательность моему непосредственному руководителю Вице-президенту РАН академику С.М. Алдошину за постоянный интерес к исследованиям и участие в них.

Литература

1. Сыркин Я.К., Дяткина М.Е. Химическая связь и строение молекул. Госхимиздат, 1946. 587 с.
2. Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия. Издательский центр «Академия», 2008. 384 с.
3. Грибов Л.А., Муштакова С.П. Квантовая химия. М.: Гардарики, 1999. 390 с.
4. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001. 519 с.
5. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983. 461 с.
6. Szabo A., Ostlund N.S. Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover publications, Inc. Mineola, New York, 1996. 466 p.
7. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. М.: Мир, 1979. 504 с.
8. Roothaan C.C.J. New developments in molecular orbital theory // Rev. Mod. Phys. 1951. V. 23. P. 69-89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>.
9. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965. 428 с.
10. Боженко К.В., Болдырев А.И., Чаркин О.П. Ab initio расчеты приближенной потенциальной поверхности наикратчайшего пути реакции $VH + H_2 \rightarrow VH_3$ // Ж. неорг. химии. 1978. XXIII. С. 2883-2889.
11. Боженко К.В., Болдырев А.И., Чаркин О.П. Перераспределение электронной плотности в реакции $VH + H_2 \rightarrow VH_3$ по данным расчетов ab initio // Ж. неорг. химии. 1978. XXIII. С. 2890-2897.
12. Чаркин О.П., Боженко К.В., Болдырев А.И. Перераспределение электронной плотности и безбарьерные пути некоторых реакций // Ж. неорг. химии. 1978. XXIV. С. 588-593.
13. Вудворд Р., Гофман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971. 207 с.
14. Fukui H. An MO – theoretical illumination for the principle of stereoselection // Bull. Chem. Soc. Japan. 1966. V. 39. P. 498-503.

15. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979. 582 с.
16. Алдошин С.М. На пути к фотопереключаемым магнитам // Известия АН. Сер. хим. 2008. №4. С. 704-721.

ON SOME STAGES OF THE DEVELOPMENT OF QUANTUM CHEMISTRY IN RUSSIA

K.V. Bozhenko

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics
and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

Abstract: the review presents the author's recollections of the history of quantum chemistry development during its formative years in Russia, as well as the emergence of software in the country. Some works with the author's participation are presented. Quantum-chemical models for describing some reactions of introduction into a bond are briefly considered in comparison with the well-known approaches of Woodward-Hoffman and Fukui. The basics of works with the author's participation on the design of bifunctional compounds are presented.

Keywords: quantum chemical calculations, molecular orbitals, bond embedding reactions, bifunctional materials.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ ВОДЫ С ПОВЕРХНОСТИ ВОДНОГО РАСТВОРА САХАРОЗЫ

Д.Г. Андреев¹, Д.С. Сайко², С.А. Титов¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий

²Воронежский государственный технический университет

Аннотация. Исследуются механизмы испарения воды с поверхности водных растворов сахарозы и глюкозы. Методом исследования выбраны квантовые химические расчеты в известных пакетах HyperChem и NwChem. Моделирование состояний кластеров, включающих молекулы сахарозы, производится методом *ab initio* Restricted Hartree-Fock в малом и среднем гауссовских базисах. Показана разница получаемых энергий отрыва молекулы воды от поверхности в случае разных базисных наборов и разных пакетов. Полученные в результате расчетов колебательные спектры сопоставляются с известными экспериментальными спектрами инфракрасного поглощения для соответствующих растворов.

Ключевые слова: квантово-химический расчет, водный раствор сахарозы, моделирование испарения.

Процесс испарения требует разрыва по крайней мере одной межмолекулярной связи между двумя молекулами воды на границе раздела. Несмотря на важность этого процесса, молекулярный механизм, посредством которого испаряющаяся молекула воды получает достаточно энергии для выхода с поверхности, остается недостаточно изученным [1, 2]. При молекулярно-динамическом моделировании было получено, что высокая кинетическая энергия «испаряемой» молекулы воды обеспечивается своевременным созданием и разрывом водородных связей, включающих по крайней мере три молекулы воды на границе раздела, отдача части энергии которых позволяет одной из молекул вырваться [2]. Для водных растворов задача исследования механизмов испарения не менее актуальна.

В настоящей работе поставлена задача выявления молекулярных конфигураций, предшествующих испарению, для растворов сахарозы. С этой целью выполнены квантово-механические расчеты молекулярной структуры растворов.

На первом этапе произведен расчет равновесных состояний системы молекул при наложении периодических граничных условий с использованием геометрической оптимизации. Затем периодические условия были отключены с тем, чтобы поверхность кластера отвечала геометрии молекул на поверхности жидкости. Полученное равновесное состояние отображено на рис. 1.

В результате расчетов в пакетах HyperChem и NwChem удалось определить число возможных посадочных мест для молекул воды на поверхности раствора, а также вычислить энергии связи для каждой молекулы. Полученные данные позволили установить 12 комбинаций равновесных состояний.

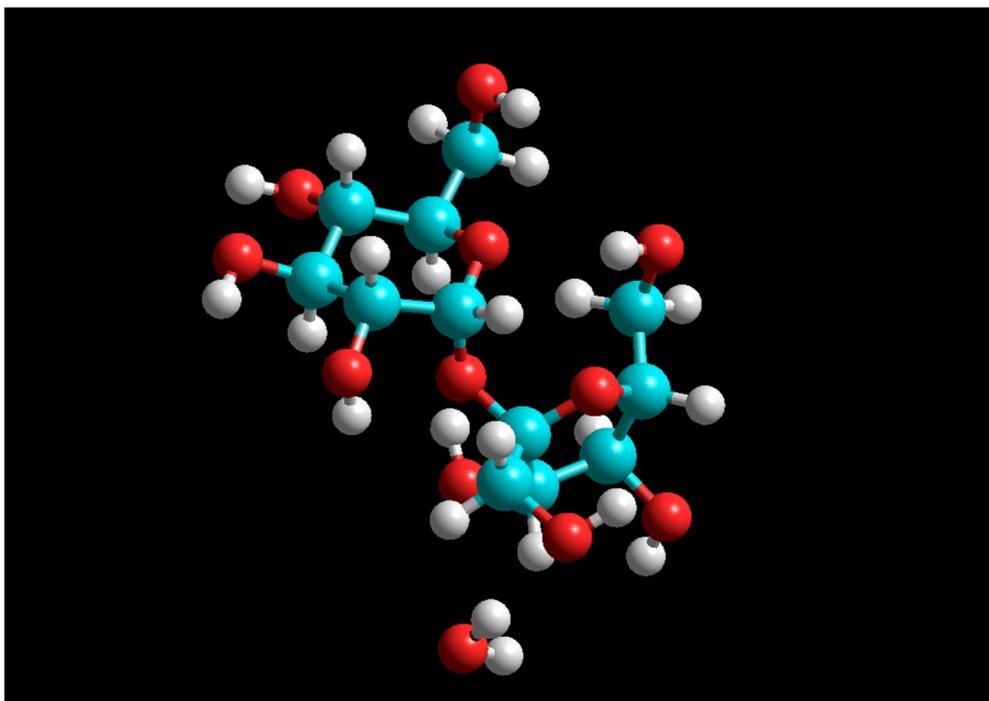


Рис. 1. Визуализация взаимодействия молекулы сахарозы с водой

Для анализа энергии взаимодействия при малых смещениях была выполнена серия расчетов с использованием полуэмпирического метода расчета электронной структуры AM1. В ходе расчетов AM1 проводилась оптимизация геометрии молекул, определялась их электронная структура, рассчитывалась полная энергия системы. Энергии связи выбранных молекул были получены как разница полных энергий до и после перемещения этих молекул на значительное (2 нм) расстояние от кластера (см. табл.).

Энергии связи для выбранных молекул кластеров (kcal/mol)

	Полная энергия (kcal/mol)	Энергия связи
Точка_0	-131828.1732	
Точка_1 (Молекула_37)	-131832.4727	4.2994816
Точка_2 (Молекула_15)	-131833.335	5.1618192
Точка_3 (Молекула_19)	-131831.5988	3.4256239
Точка_4 (Молекула_17)	-131832.3704	4.1971907
Точка_5 (Молекула_46)	-131832.8002	4.6269961
Точка_6 (Молекула_22)	-131832.807	4.6337579
Точка_7 (Молекула_21)	-131833.4954	5.3221834
Точка_8 (Молекула_38)	-131832.4985	4.3253324
Точка_9 (Молекула_40)	-131832.722	4.5487694
Точка_10 (Молекула_42)	-131833.6439	5.4706503
Точка_11 (Молекула_43)	-131832.5582	4.3849835
Точка_12 (Молекула_14)	-131832.5149	4.3416528

В рамках исследования был выполнен вибрационный и ротационный анализ. Переходы, включающие изменения как колебательного, так и вращательного состояний, именуется вращательными (или вращательно-колебательными). При таких переходах испускаются или поглощаются фотоны, частота которых пропорциональна разнице уровней энергии. Фотоны могут быть зарегистрированы с помощью ИК- или рамановской спектроскопии.

По имеющимся частотам можно определить, какой характер имеют колебания, поскольку в пакете HyperChem имеется возможность анимации данных колебаний (рис. 2).

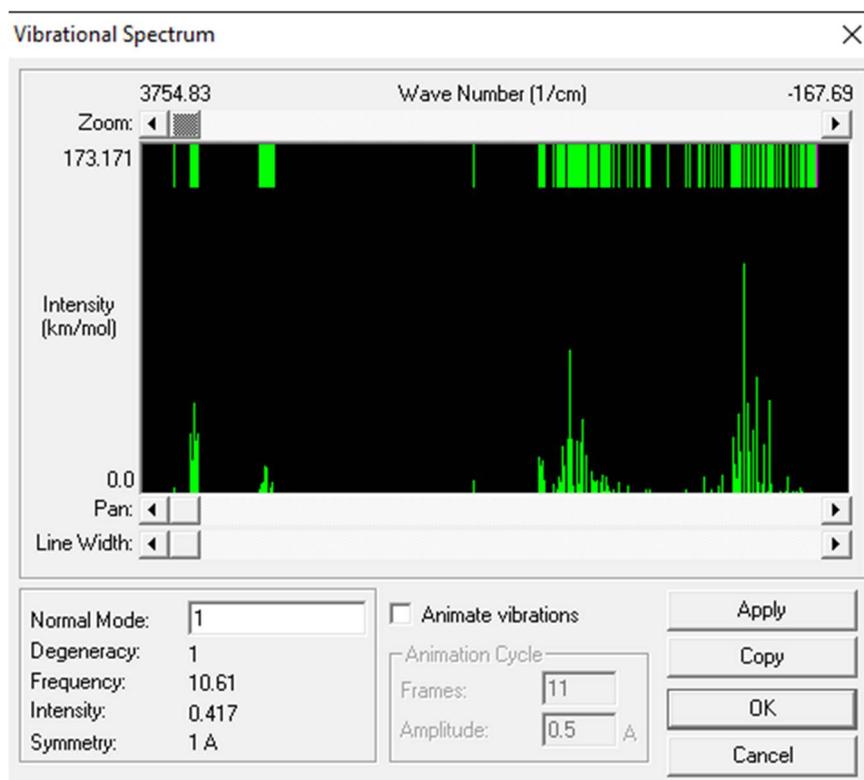


Рис. 2. Колебательный спектр раствора сахарозы

Рис. 2 демонстрирует, что есть несомненная корреляция между колебательным спектром раствора сахарозы, полученным в результате численного моделирования, и экспериментально наблюдаемым ИК-спектром поглощения.

Таким образом, получены распределения молекул на поверхности раствора сахарозы по энергиям связи, которые будут являться основанием для построения адекватной модели испарения воды с поверхности указанного раствора

Литература

1. Bolmatov D., Brazhkin V. V., Trachenko K. The phonon theory of liquid thermodynamics. Scientific reports 2: 421, DOI: 10.1038/srep00421
2. Yuki Nagata, Kota Usui, and Mischa Bonn. Molecular Mechanism of Water Evaporation. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.236102

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF WATER EVAPORATION PROCESSES FROM THE SURFACE OF AN AQUEOUS SUCROSE SOLUTION

D.G. Andreev¹, D.S. Saiko², S.A. Titov¹

¹Voronezh State University of Engineering Technologies

²Voronezh State Technical University

Abstract. The mechanisms of water evaporation from the surface of aqueous solutions of sucrose and glucose are investigated. Quantum chemical calculations in the HyperChem and NwChem packages used as the research method. Modeling of the states of clusters including sucrose molecules performed by the ab initio Restricted Hartree-Fock method with small and medium Gaussian basis sets. The water molecule energies of evaporation from the surface were calculated in the case of different basis sets and for different packages. The vibrational spectra obtained as a result of calculations are compared with known experimental infrared absorption spectra for the corresponding solutions.

Keywords: quantum-chemical calculation, aqueous solution of sucrose, evaporation modeling.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФЕКТНЫХ МЕСТ СИСТЕМЫ ПИТАНИЯ ОТЛИВКИ ПОСРЕДСТВОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Т.И. Сушко¹, С.В. Ильинский¹, Т.В. Пашнева²

¹ВУНЦ ВВС «ВВА им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж

²Воронежский государственный технический университет

Tat120675@yandex.ru

Аннотация: в статье представлен обзор по использованию типовой системы конструкции питания жидким металлом крупногабаритной отливки при литье по выплавляемым моделям (ЛВМ). Посредством компьютерного моделирования установлено, что типовая система питания не позволяет изготовить качественную деталь. Предложен другой тип конструкции и системы питания.

Ключевые слова: затвердевание, отливка, дефекты, оптимизация.

В настоящее время отработка технологии изготовления отливок, обеспечивающих высокий уровень эксплуатационных свойств, является государственной задачей, обеспечивающей технологический приоритет и развитие страны. Надежный уровень качества детали обеспечивается минимально допустимым количеством таких дефектов, как пористость, недоливы, рыхлоты, усадки, превышающие допустимые значения в объёме тела отливки. Процесс затвердевания отливки зависит от типа питания, особенно при способе ЛВМ. Если конструкция прибыли с литниковой системой не обеспечивает в соответствии с принципом направленного затвердевания регулярное питание жидким металлом, то вышеуказанные дефекты переходят из прибыльной отрезной части в тело самой отливки, особенно в зонах термических напряжений, что и приводит к увеличению процента бракованных деталей, превышающих нормальное распределение.

Цель данной работы – посредством компьютерного моделирования СКМ LFM Flow совершенствовать типовую конструкцию системы питания при литье крупногабаритной отливки «Корпус вентиля» из стали 30ХМЛ для получения детали с минимальным процентом брака по структуре и качеству. Отливка «Корпус вентиля» изготавливается методом ЛВМ из стали 30ХМЛ, относится к деталям повышенной сложности, и к ней предъявляются требования по герметичности и качеству из-за ее работы в условиях различных агрессивных сред и температур. Конструкцию отливки можно представить как два цилиндра, которые пересекаются под прямым углом, с массивными фланцами. Масса отливки с прибыльной частью порядка 300 кг. Максимальная толщина стенки 63 мм, минимальная 31,5 мм. Минимальная толщина стенки составляет 14 мм, что соответствует требованиям к литью по выплавляемым моделям и говорит о благоприятной возможности получения ее выбранным способом литья. Основными причинами брака по структуре отливок, в литье по выплавляемым моделям является, как правило, неподходящий набор элементов питания отливки. Анализ работы прибыли, ее расчет и расчет всех конструкций питания являются основными параметрами, влияющими на получение заданной бездефектной отливки. Для

создания трехмерных моделей отливки и элементов конструкции питания работаем с САД-программой SolidWorks 2021.

Были построены трехмерные модели отливки, конструктивные элементы питания и прибыли. Для моделирования процесса затвердевания в СКМ LFM Flow посредством формата stl в модуль 3d импорт загружены модели, а также выбраны из банка данных необходимые теплофизические параметры. Нами задавались начальные температуры формы отливки, температура заливки стали, толщина слоя наполнителя в форме, толщина огнеупорной оболочки. Для выявления дефектных мест в системе питания использовались термодатчики, как в теле отливки, так и по высоте формы, установленные виртуально в литниковых точках. Задавались технологические параметры, к которым относится такой показатель, как формовка, в данном технологическом проекте выбрана формовка с наполнителем из подсушенной шамотной крошки, при температуре 200 ± 50 °С в течение 2 часов, ее размер порядка 10 – 20 мм. Керамические оболочки, согласно технологическим требованиям для отливок таких масс, устанавливают в опоку, верхнюю часть которой оформляют жидкостекольной формовочной смесью с наколами на расстоянии около 30 – 50 мм один от другого иглой, накрывая чаши специальными огнеупорными керамическими крышками с загрузкой опоки в печь, подогревая до температуры порядка 450 ± 10 °С не менее 2 часов, затем до 650 ± 10 °С – 3 часа, 850 ± 10 °С – 4 часа, 950 ± 10 °С – 12 часов, температура огнеупорной формы перед установкой в печь составляет порядка 700 °С; время заливки из ковша составляет около 30-40 с. Для оценки неэффективности работы прибыли использовали данные расчета по выходу годного.

Трехмерная модель отливки с рекомендованной типовой системой питания [2] для корпусных отливок массой до 150 кг и выходом годного около 29%, что для массивных отливок считается допустимым, показана на рис. 1. Для выявления дефектных мест питания нашей отливки массой около 300 кг при использовании типовой конструкции питания с помощью модуля «Полная задача» выполнено моделирование процесса затвердевания с наблюдением за его ходом при помощи термодатчиков в литниковых точках. Дефекты определялись методом конечных элементов согласно разностной сетке.

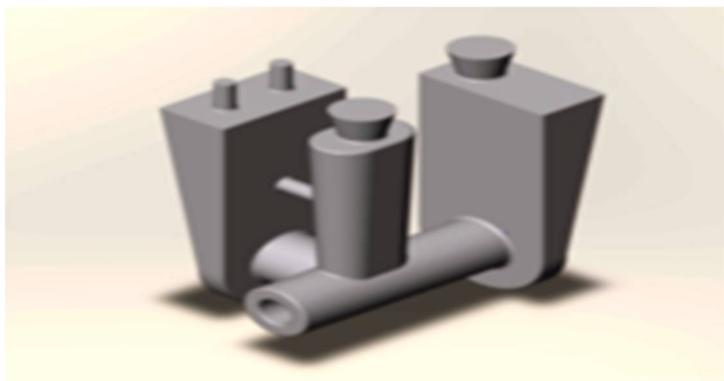


Рис. 1. 3D модель отливки с типовой системой питания

Компьютерное моделирование показало, что при типовой системе в теле отливки образовались недопустимые дефекты и нарушен ход последовательного затвердевания. Дефекты усадочного характера, согласно проведенному программному расчету, обнаружены под центральной и боковыми прибылями, то есть в тепловых узлах, которые задаются конструкцией детали, усиливаются элементами литниково-питающей системы для их выведения из тела отливки. Величина усадочной пористости в объеме одного узла сетки достигает порядка 8%, что является критичным для данного типа конструкции. Также усадка выявлена и в нижней зоне фланцев отливки, где ее значение составило порядка 4%. Обнаружены крупные области микропористости в центральной части отливки и во фланцах, что для данной отливки является недопустимым, рис. 2 [3].

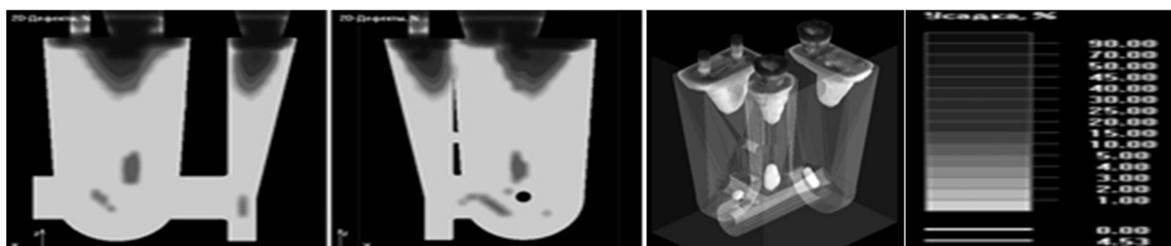


Рис. 2. Дефекты в теле отливки, связанные с несовершенством типовой конструкции питания

Согласно представленным расчетам, следует сделать вывод о некачественной работе типовой системы питания в центральной прибыли, именно она не позволяет получить заданную плотность поверхности, потому что не обеспечивает достаточное питание сопряжения термических узлов, связанных с особенностями конструкции детали. Следовательно, необходимо изменить саму конструкцию системы питания отливки с учетом выявленных проблем для отливок таких масс. По нашему мнению, наиболее желательной будет система ярусного каркаса с подводом горячего металла в верхнюю часть прибылей с измененными размерами питателей, их оптимальные размеры необходимо рассчитать и апробировать посредством компьютерного моделирования.

Литература

1. 3D CAD Design Software SolidWorks [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.solidworks.ru> (06.10.2018).
2. Баландин Г.Ф. Теория формирования отливки: Основы тепловой теории. Затвердевание и охлаждение отливки/ Г.Ф. Баландин. - М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. - 360 с.
3. Сушко Т.И., Караев Р.Ш., Пашнева Т.В., Ильинский С.В. Компьютерное моделирование как способ корреляции изготовления отливки / Физико-математическое моделирование систем: материалы XXIII междунар. семинара. Воронеж: ФГБОУ ВО ВГТУ, 2022. С. 105-109.
4. Сушко Т.И., Ильинский С.В., Хухрянская Е.С. Компьютерное проектирование получения стальных литейных деталей// Сб. науч. статей по материалам VII Международной научной конференции «Донецкие чтения 2022: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности» (27–28 октября 2022 г.). г. Донецк: Дон НУ, 2022.Т. 2. С. 278-281.

DETERMINATION OF DEFECTIVE AREAS OF THE CASTING FEED SYSTEM USING COMPUTER MODELING

T.I. Sushko¹, S.V. Iliinskii¹, T.V. Pashneva²

¹Military Educational and Scientific Center of the Air Force “N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin Air Force Academy”, Voronezh

²Voronezh State Technical University

Abstract: the article presents an overview of the use of a typical design system for feeding liquid metal to a large-sized casting in investment casting (IC). Computer modeling has shown that the typical feed system does not allow for the production of a high-quality part. Another type of design and feed system is proposed.

Keywords: solidification, casting, defects, optimization.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИОННОГО ОТЖИГА ОХРУПЧЕННОГО СЛОЯ В ТИТАНЕ

Г.В. Селиванов, И.Л. Батаронов, В.Ф. Селиванов

Воронежский государственный технический университет
ibat@mail.ru

Аннотация: формулируется модель диффузионного отжига охрупченного слоя, включающая только экспериментально измеримые параметры. Коэффициент диффузии определяется по константе скорости растворения низкооксидного слоя на основе решения задачи Стефана. Методом функции импульсного источника найдено асимптотическое решение для кинетики изменения приповерхностной концентрации при диффузионном отжиге. Сформулирована модель поглощения газообразного компонента при изменяющейся во времени температуре. На основе константы поглощения построено решение для количества поглощенного при нагреве газового компонента. Обсуждается применение полученных результатов для отжига охрупченного слоя на титане при диффузионной сварке.

Ключевые слова: моделирование параболических задач, кинетика поглощения, охрупченный слой, диффузионный отжиг.

Одной из проблем диффузионной сварки титановых изделий является наличие газонасыщенного охрупченного слоя на поверхности изделия, практически всегда образующегося ввиду высокой химической активности титана по отношению к газовой атмосфере [1]. Для устранения этой проблемы целесообразно использовать диффузионный отжиг титанового изделия перед сваркой для рассасывания охрупченного слоя. Для расчета режима отжига необходимы соотношения, определяющие время рассасывания и построенные на основе экспериментально измеримых параметров. Получению таких соотношений посвящена настоящая работа.

Определение эффективного коэффициента диффузии

По коэффициенту диффузии кислорода в титане имеется большое количество разнородных данных, относящихся к различным условиям исследования диффузии и характеризующимся большим разбросом значений, и существенной зависимостью от концентрации [2, 3]. Поэтому определение эффективного значения этого коэффициента для условий отжига охрупченного слоя целесообразно производить для условий, близких к такому диффузионному отжигу. Наиболее удобным для этого представляется рассмотрение процесса растворения оксидного слоя на титане, образованного когерентно-связанными с решеткой оксидами, образующими вследствие этого интерференционно-окрашенные слои [4].

Рассмотрим задачу растворения оксидного слоя, имеющего концентрацию кислорода C_1 , в титановой матрице, равновесная с оксидом концентрация кислорода в которой равна C_2 (рис. 1).

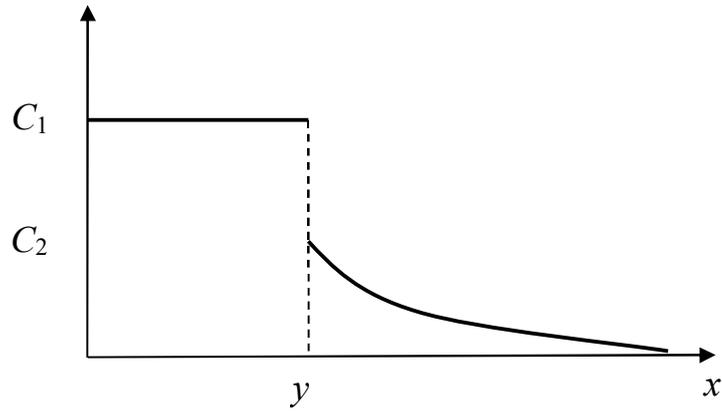


Рис. 1. Схема распределения концентрации при растворении оксидного слоя

Рассматриваемая задача имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D_3 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \\ -D_3 \frac{\partial C}{\partial x}(y+0, t) &= (C_1 - C_2) \frac{dy}{dt}, \\ C(x, 0) &= C_1 \theta(y_0 - x), \\ C(y+0, t) &= C_2; \quad C(y-0, t) = C_1. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $y(t)$ – уравнение движения границы оксида с начальной координатой y_0 , которая для простоты принимается равной нулю, $\theta(x)$ – единичная ступенчатая функция. Данная задача эквивалентна диффузионной задаче Стефана о фазовом переходе [5], и ее решение для уравнения движения границы имеет вид

$$y(t) = \alpha \sqrt{4D_3 t}, \quad (2)$$

где коэффициент α определяется как решение уравнения

$$\frac{C_1 - C_2}{C_2} \sqrt{\pi} \alpha (1 + \operatorname{erf}(\alpha)) e^{\alpha^2} = 1, \quad (3)$$

$\operatorname{erf}(\alpha)$ – функция ошибок.

Для решения уравнения (3) может быть использована номограмма, представленная на рис. 2. При этом концентрации C_1 и C_2 выбираются из диаграммы состояния титан-кислород по линиям равновесия твердого раствора кислорода в титане с низшим окислом.

Более точно решение может быть получено по быстро сходящейся схеме простых итераций, вытекающей из уравнения (3):

$$\alpha_{s+1} = \frac{e^{-\alpha_s^2} z}{\sqrt{\pi} (1 + \operatorname{erf}(\alpha_s))}, \quad z = \frac{C_2}{C_1 - C_2}. \quad (4)$$

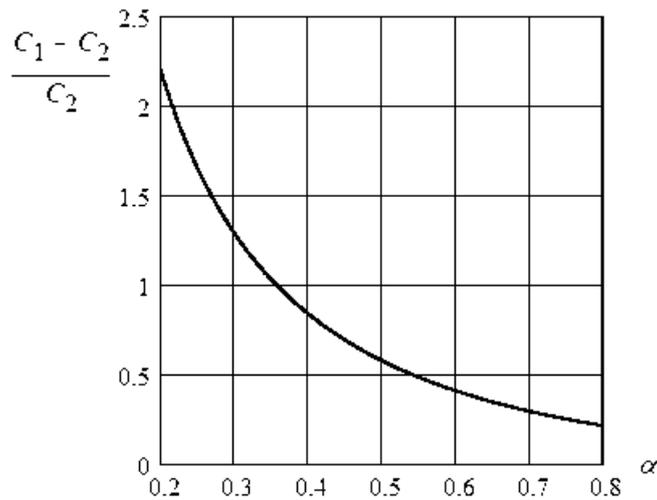


Рис. 2. Решение уравнения (3)

Также приближенно решение уравнения (3) может быть найдено при замене левой части на квадратичную функцию, это сводит уравнение к квадратному и дает решение:

$$\alpha \approx \frac{2z}{\sqrt{\pi} + \sqrt{\pi + 8z}},$$

которое имеет ошибку около 6%.

Далее, экспериментальные данные по изменению толщины окисного слоя при его растворении [4] описываются уравнением:

$$y^2 = k_{diss}t, \quad (5)$$

где k_{diss} – константа растворения. Сравнивая уравнения (2) и (5), получаем выражение для эффективного коэффициента диффузии:

$$D_3 = \frac{k_{diss}}{4\alpha^2}. \quad (6)$$

Затем, из фазовой диаграммы титан-кислород для высокотемпературного интервала имеем

$$c_1 = 50\% \text{ ат}, \quad c_2 = 34\% \text{ ат}.$$

Переводим концентрацию в удельные единицы (что необходимо по смыслу уравнения (1)) по формуле:

$$C_i = \frac{c_i}{100 - c_i} \frac{M_O}{M_{Ti}} \rho_{Ti}, \left[\frac{\Gamma}{\text{см}^3} \right],$$

где M_O и M_{Ti} – молекулярные массы кислорода и титана, ρ_{Ti} – плотность титана при рассматриваемых температурах:

$$M_O = 16 \frac{\Gamma}{\text{моль}}, \quad M_{Ti} = 49,7 \frac{\Gamma}{\text{моль}}, \quad \rho_{Ti} = 4,51 \frac{\Gamma}{\text{см}^3}.$$

В результате получаем:

$$C_1 = 1,506 \frac{\Gamma}{\text{см}^3}, \quad C_2 = 0,776 \frac{\Gamma}{\text{см}^3}.$$

Отсюда находим:

$$z = 1,063,$$

что в соответствии с рис. 2 и решением (4) дает

$$\alpha = 0,3724.$$

Тогда из формулы (6) имеем

$$D_3 = 1,803 k_{diss}. \quad (7)$$

Используем далее экспериментально найденное выражение для константы k_{diss} :

$$k_{diss} = 4,8 e^{\frac{29710}{T}} \left[\frac{\text{см}^2}{\text{с}} \right], \quad (8)$$

где T – абсолютная температура проведения процесса. Окончательно из формул (7) и (8) находим

$$D_3 = 8,654 e^{\frac{29710}{T}} \left[\frac{\text{см}^2}{\text{с}} \right]. \quad (9)$$

Это значение будем использовать для расчета кинетики растворения охрупченного слоя.

Кинетика изменения поверхностной концентрации

Рассматривается решение параболической задачи на полупрямой при граничном условии непроницаемости:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D_3 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad x > 0, \\ D_3 \frac{\partial C}{\partial x}(0, t) &= 0, \\ C(x, 0) &= C_0(x). \end{aligned} \quad (10)$$

Решение данной задачи может быть записано по методу функции импульсного источника [5, 6] в виде:

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_3 t}} \int_0^\infty C_0(\xi) \left[e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4D_3 t}} + e^{-\frac{(x+\xi)^2}{4D_3 t}} \right] d\xi. \quad (11)$$

Тогда изменение приповерхностной концентрации будет определяться выражением

$$C_s(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D_3 t}} \int_0^{\infty} C_0(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{4D_3 t}} d\xi. \quad (12)$$

Имея ввиду асимптотическое изменение уровня кислорода, разложим экспоненту в подынтегральном выражении по малому параметру $\xi^2 / (4D_3 t)$ в ряд с оставлением только двух членов:

$$e^{-\frac{\xi^2}{4D_3 t}} = 1 - \frac{\xi^2}{4D_3 t} + o\left(\frac{\xi^2}{4D_3 t}\right). \quad (13)$$

Подставляя выражение (13) в формулу (12) и оставляя только учтенные члены, будем иметь

$$C_s(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D_3 t}} \int_0^{\infty} C_0(\xi) \left(1 - \frac{\xi^2}{4D_3 t}\right) d\xi. \quad (14)$$

Написанный интеграл разбивается на два:

$$C_s(t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D_3 t}} - \frac{\mathbf{M}_2[C_0]}{4\sqrt{\pi} (D_3 t)^{3/2}}, \quad (15)$$

где обозначено

$$Q = \int_0^{\infty} C_0(\xi) d\xi, \quad \mathbf{M}_2[C_0] = \int_0^{\infty} \xi^2 C_0(\xi) d\xi, \quad (16)$$

для количества кислорода Q (на единицу площади поверхности) и второго момента \mathbf{M}_2 распределения кислорода по глубине.

Условием применимости асимптотического приближения будет малость второго слагаемого в (15) по сравнению с первым, или

$$1 \gg \frac{\mathbf{M}_2[C_0]}{4QD_3 t}. \quad (17)$$

Вводя обозначение для эффективной глубины распределения

$$\lambda = \sqrt{\frac{\mathbf{M}_2[C_0]}{Q}},$$

запишем условие (17) в виде

$$\frac{\lambda^2}{4D_3 t} \ll 1. \quad (18)$$

Предполагая в дальнейшем это условие выполненным, получим следующее асимптотическое решение для уровня приповерхностной концентрации кислорода

$$C_s(t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D_3 t}}. \quad (19)$$

Теперь нужно определить величину Q накопленного кислорода.

Расчет поглощенного кислорода

Так как основное взаимодействие титана с кислородом происходит при высоких температурах, то будем считать величину Q как количество поглощенного при нагреве кислорода. Для этого рассматриваем задачу диффузии кислорода из поверхностного источника, определяющего уровень приповерхностной концентрации

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} D_3(t) \frac{\partial C}{\partial x}, \quad x > 0, \\ C(0, t) &= C_s(t), \\ C(x, 0) &= 0. \end{aligned} \quad (20)$$

Влияние нагрева по заданному закону $T(t)$ проявляется в изменении коэффициента диффузии и мощности источника C_s . Устранение этого влияния в уравнении диффузии достигается заменой переменной времени [5]

$$\tau(t) = \int_0^t D_3(t') dt'. \quad (21)$$

В результате задача принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad x > 0, \\ C(0, \tau) &= C_s(t(\tau)), \\ C(x, 0) &= 0, \end{aligned} \quad (22)$$

где $t(\tau)$ – функция, обратная к $\tau(t)$.

Решение задачи (22) также может быть получено методом импульсного источника [5, 6] и имеет вид:

$$C(x, \tau) = \frac{x}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\tau C_s(t(\tau')) \frac{e^{-\frac{x^2}{4(\tau-\tau')}}}{(\tau-\tau')^{3/2}} d\tau'. \quad (23)$$

Величину Q получим, проинтегрировав выражение (23) по пространственной переменной:

$$Q(\tau) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{C_s(t(\tau')) d\tau'}{\sqrt{\tau-\tau'}}.$$

Применяя здесь обратную замену переменной (21), найдем

$$Q(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{C_s(t') D_3(t') dt'}{\sqrt{\int_{t'}^t D_3(t'') dt''}}. \quad (24)$$

В частности, при постоянной температуре параметры C_s и D_3 являются константами и решение (24) принимает вид

$$Q(t) = \frac{2C_s \sqrt{D_3}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t}. \quad (25)$$

Сравнивая это выражение с экспериментально определенным законом поглощения [1, 7], получим выражение C_s через константу поглощения K_{sorb} :

$$C_s = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{K_{sorb}}{\sqrt{D_3}}. \quad (26)$$

Учитывая выражение (26) в формуле (24), будем иметь

$$Q(t) = \frac{1}{2} \int_0^t \frac{K_{sorb}(t') \sqrt{D_3(t')} dt'}{\sqrt{\int_{t'}^t D_3(t'') dt''}}. \quad (27)$$

Преобразуем это выражение по методу перевала [8], используя экспоненциальную температурную зависимость параметров формулы (27):

$$K_{sorb}(T) = K_0 e^{-\frac{T_s}{T}}, \quad D_3(T) = K_1 e^{-\frac{T_D}{T}}. \quad (28)$$

В случае, если экстремальная точка совпадает с верхним пределом интегрирования и имеет интегрируемую сингулярность, метод перевала дает:

$$\int_0^b f(x) F(e^{S(x)}) dx = f(b) \int_0^b F(e^{S(b)} e^{S'(b)(x-b)}) dx. \quad (29)$$

Применяя формулу (29) с учетом зависимостей (28) к интегралам (27), получим

$$Q(t_h) = \frac{1}{2} \frac{K_{sorb}(T_h)}{\sqrt{\frac{T_h^2}{T_D \dot{T}}}} \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{(T_s + 0,5T_D)\dot{T}}{T_h^2} t}}{\sqrt{1 - e^{-\frac{T_D \dot{T}}{T_h^2} t}}} dt. \quad (30)$$

Здесь T_h – температура нагрева, \dot{T} – скорость нагрева в конце процесса. Заменой переменной $y = \exp\left(-\frac{T_D \dot{T}}{T_h^2} t\right)$ интеграл в (30) сводится к эйлерову интегралу второго рода, так что в итоге имеем

$$Q = K_{sorb}(T_h) \sqrt{\frac{T_h^2}{T_D T}} \frac{1}{2} B\left(\frac{T_S}{T_D} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right). \quad (31)$$

Для практически интересного диапазона значений аргумента бета-функция хорошо аппроксимируется формулой

$$\sqrt{\frac{x}{2}} B\left(x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \approx \sqrt[3]{\frac{2x}{0,5+x}}, \quad (32)$$

ошибка которой в интервале значений аргумента $0,4 \div 100$ не превышает 1% (рис. 3).

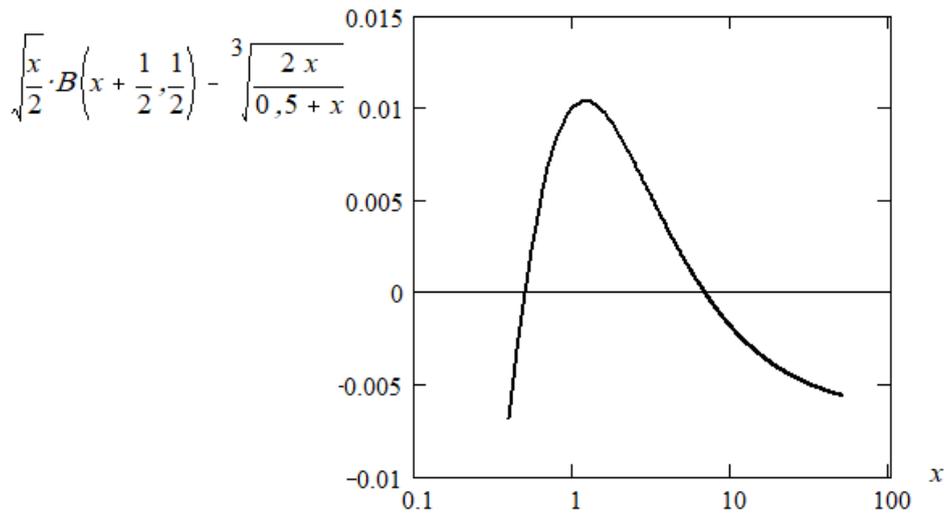


Рис. 3. Ошибка аппроксимации бета-функции

Используя формулу (32) в выражении (31), получим

$$Q = K_{sorb}(T_h) \sqrt{\frac{T_h^2}{T_S T}} \sqrt[3]{\frac{4T_S}{2T_S + T_D}}. \quad (33)$$

Это выражение совместно с (19) определяет остаточный уровень кислорода в охрупченном слое после диффузионного отжига.

Обсуждение результатов

Произведем расчет по полученным формулам, используя эмпирически найденное выражение для константы поглощения [1, 7]:

$$k_{sorb} = 230 e^{\frac{20750}{T}} \left[\frac{\Gamma}{\text{см}^2 \sqrt{c}} \right]. \quad (34)$$

Пересчет удельной концентрации в массовую долю производился по формуле $v = \frac{C}{\rho_{Ti} + C} \cdot 100, \%$ Здесь учитывается, что атомы кислорода размещаются в октаэдрических междоузлиях решетки титана, при этом увеличения объема решетки практически не происходит, так что в одном объеме титана и

твердого раствора титана с кислородом содержится одинаковое количество атомов титана.

Кинетика изменения приповерхностной концентрации кислорода при различных температурах и скорости нагрева, рассчитанная по формулам (19), (33), (34), показана на рис. 4, где также приведено пороговое значение концентрации.

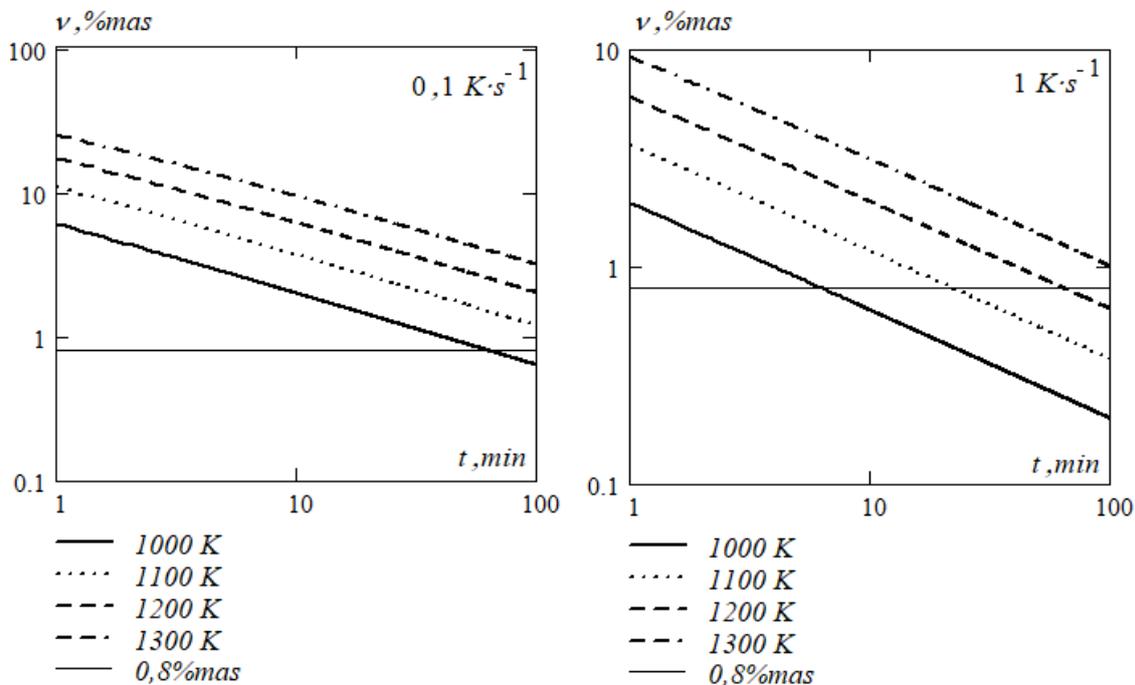


Рис. 4. Временные зависимости поверхностной концентрации

Как видно, время достижения пороговой концентрации существенно увеличивается с ростом температуры нагрева и уменьшается с ростом скорости нагрева.

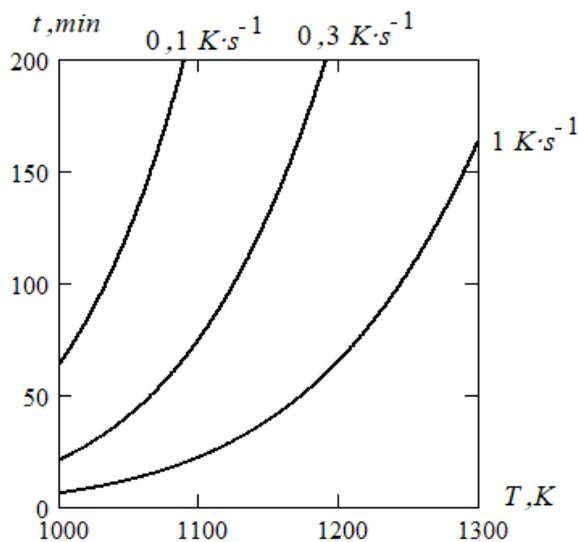


Рис. 5. Температурные зависимости времени достижения порога

Рассчитанное время отжига, необходимое для удаления охрупченного слоя, приведено на рис. 5 для трех скоростей нагрева.

Отмечается, что ожидаемое время отжига сильно зависит от скорости нагрева и при некоторых условиях (температура и скорость нагрева) может составлять технологически нереализуемые значения.

Заключение

Полученные результаты основываются на константе поглощения, найденной для условий открытой поверхности. Использование специальных технологических приемов (защитные экраны, поглотители и пр.) позволит снизить величину этой константы и может быть учтено соответствующими корректирующими коэффициентами, что требует отдельного рассмотрения.

Литература

1. Диффузионная сварка титана и его сплавов / А.В. Бондарь, В.В. Пешков, Л.С. Киреев, В.В. Шурупов. Воронеж: Изд. ВГУ, 1998. – 256 с.
2. Смитлз К.Дж. Металлы. Справочник. М.: Металлургия, 1980. – 447 с.
3. Диффузия кислорода в α -титане / В.Б. Выходец, С.М. Клоцман, Т.Е. Куренных и др. // 1987. ФММ. Т. 63, вып. 5. С. 974-980; 1987. ФММ. Т. 64, вып. 6. С. 1128-1131; 1988. ФММ. Т. 66, вып. 2. С. 303-306; 1989. ФММ. Т. 68, вып. 4. С. 723-727.
4. Пешков В.В. Влияние парциального давления кислорода воздуха на кинетику окисления титана/ В.В. Пешков, М.Н. Подоприхин, Е.С. Воронцов // Изв.вузов Сер. Цветная металлургия. - 1982. - №6. - С. 49-52.
5. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. Вычислительная теплопередача. М: Едиториал УРСС, 2003. - 784 с.
6. Зайцев В.Ф., Полянин А.Д. Справочник. Дифференциальные уравнения с частными производными. М.: Международное образование, 1996. – 496 с.
7. Физико-химия схватывания титана со стальной оснасткой при диффузионной сварке / А.В. Бондарь, Ю.П. Камышников, В.В. Пешков, С.Н. Федоров, В.В. Шурупов. Воронеж: Изд. ВГТУ, 1999. – 186 с.
8. Федорюк М.В. Метод перевала. М.: Наука, 1977. – 367 с.

SIMULATION OF DIFFUSION ANNEALING THE EMBRITTLED LAYER IN TITANIUM

G.V. Selivanov, I.L. Bataronov, V.F. Selivanov

Voronezh State Technical University

Abstract: a model of diffusion annealing of an embrittled layer is formulated, including only experimentally measurable parameters. The diffusion coefficient is determined by the constant rate of dissolution of the low-acid layer based on the solution of the Stefan problem. An asymptotic solution for the kinetics of changes in the near-surface concentration during diffusion annealing has been found by the method of the impulse source function. A model of absorption of a gaseous component at a time-varying temperature is formulated. Based on the absorption constant, a solution is constructed for the amount of gas component absorbed during heating. The application of the obtained results to annealing of the embrittled layer on titanium during diffusion welding is discussed.

Keywords: modeling of parabolic problems, absorption kinetics, embrittled layer, diffusion annealing.

СОДЕРЖАНИЕ

Абрамов В.С. Особенности электронных и дырочных состояний активных нанобъектов в новых материалах с фрактальной структурой.....	3
Абдурагимов Г.Э. О существовании положительного решения краевой задачи для одного нелинейного функционально-дифференциального уравнения второго порядка с интегральным граничным условием.....	9
Баранов Н.И., Багрий Е.И., Сафир Р.Е., Чередниченко А.Г., Боженко К.В., Максимов А.Л. Квантово-химическое исследование получения алкил- и алкениладамантанов методом ионного алкилирования олефинами.....	11
Белибихин С.В., Конобеева Н.Н. Электромагнитные импульсы в среде с анизотропными свойствами и многофотонное поглощение.....	15
Бирюкова И.П. Программно-информационный комплекс для моделирования электромагнитных волн в различных средах.....	18
Боева А.В., Клиньских А.Ф. Осцилляции запутанности для многокубитовых систем.....	20
Боженко К.В., Куличенко М.Б., Утеньшев А.Н. Квантово-химическое изучение молекулярных электридов в виде дефектных элементарных ячеек щелочноземельных оксидов.....	23
Виляев Л.О., Завьялов Д.В., Поликарпова А.Г. Моделирование полифениленсульфида методом классической молекулярной динамики с помощью силового поля ANI-2x.....	25
Завьялов Д.В., Гараев В.М. Вычисления физических характеристик молекулярных орбиталей с использованием GAMESS.....	28
Стариков В.С., Глазнев В.Н. Моделирование стационарного магнитного поля внутри прямошовной стальной трубы.....	32
Дорохова О.А. Об авторемодельном распределении температуры на термоэлектрическом модуле при охлаждении турбулентным потоком.....	36
Уфлянд И.Е., Жинжило В.А., Утеньшев А.Н., Боженко К.В., Ткачев В.В. Моделирование химических процессов в условиях гидро- и сольвотермальных синтезов.....	50
Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Писарев Р.В., Писарева А.В., Добровольский Ю.А. Строение и стабильность гидратированных и сульфатированных комплексов оловянной кислоты: квантово-химическое моделирование.....	54

Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Истакова О.И., Талагаева Н.В., Воротынцев М.А., Конев Д.В. С-С-сопряжение полимерных цепей в тонких пленках окисленного полипиррола, допированного анионами BF ₄ ⁻ и PF ₆ ⁻ . Квантово-химическое моделирование.....	61
Иванов В.Р., Бакирова Р.Б., Рябков Е.Д. Моделирование процесса разложения органических соединений плазмой тлеющего разряда в среде водных растворов электролита.....	67
Иванов Н.А., Крючков С.В., Кухарь Е.И. Флоке-спектр дираковского кристалла в поле линейно поляризованной кноидальной волны.....	70
Камалова Н.С., Лисицын В.И., Матвеев Н.Н., Евсикова Н.Ю. Моделирование динамики изменения скорости движения растворов солей по заболони стволов деревьев.....	75
Конобеева Н.Н., Бумагин В.В. Влияние пространственной неоднородности плотности углеродных нанотрубок в полимерной матрице на распространение световых пульс.....	80
Завьялов Д.В., Каретникова Д.О., Конченков В.И., Шеин Д.В. Вычисление потенциала межатомного взаимодействия в фосфорене с использованием сверточной нейронной сети SchNet.....	83
Кулаковская С.И., Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Куликов А.В., Добровольский Ю.А. Квантово-химическое исследование электрокаталитических систем: 2,5-ди-те-пиразин-ди-п-оксид - третичный бутиловый спирт - углеродные нанотрубки.....	88
Полев В.А., Лимонов Н.А. О выборе оптимального пути контроля работоспособности сложной системы.....	94
Пугачев А.Д., Ткачев В.В., Шилов Г.В., Ожогин И.В., Козленко А.С., Дмитриев В.С., Алдошин С.М. Оценка межатомных взаимодействий в кристаллах спиропиранов.....	99
Рочева М.Г., Фомин Д.А. Оптимизация технологических процессов методами сетевого планирования и управления.....	105
Глазнев В.Н., Семенов В.Е., Стариков В.С. Имитационное моделирование магнитной съёмки с лёгким БПЛА при решении задач инженерной геофизики.....	111
Смирнов Ю.Г., Ивенина И.В. Нечетко-множественное моделирование процесса электролизной подготовки рабочего раствора с наночастицами магнетита.....	116
Стебенькова Н.А., Стебеньков А.М. ИК-спектр каркасных алициклических углеводородных наноструктур с локальными внутриаъёмными дефектами замещения.....	121

Ускова Н.Б., Шелковой А.Н. Дифференциальные операторы первого порядка с возмущением оператором ранга один.....	128
Крючков С.В., Кухарь Е.И., Тарасов В.В. Эффект увлечения носителей заряда кноидальной волной в полупроводниковой сверхрешетке.....	136
Хвостов А.А., Ряжских В.И., Иванов А.В., Журавлев А.А. Оценка диссипативных тепловыделений при течении термовязкой жидкости в кольцевом зазоре ротационного вискозиметра.....	140
Хвостов А.А., Иванов А.В., Журавлев А.А., Григорьев А.А. Автоматизированный расчет вязкости смесей азота и кислорода на линии насыщения.....	146
Шейн Д.В., Завьялов Д.В., Конченков В.И. Метод эффективного набора данных для обучения нейронных сетей в задаче восстановления межатомного потенциала.....	152
Нечаев В.Н., Шуба А.В., Неудахин Е.Ю., Гаврилов К.Н. Об энергии межфазной границы в ферроиках.....	156
Нечаев В.Н., Шуба А.В., Кузнецов М.В., Евстратов А.А. Влияние размерных эффектов на ширину температурного гистерезиса в сегнетоэлектриках.....	161
Щенухина А.С., Русакова Н.П. Квантово-химическое моделирование замещённых 2-оксопиррола и 2-оксопирролинала.....	167
Катрахова А.А., Купцов В.С., Волченков С.М. Об аппроксимации решений одной краевой задачи методом Рунге в системе Maple.....	172
Бирюков М.И., Шалимов Ю.Н., Хвостов А.А., Соболева Е.А. Предиктивная модель эволюции деформаций в зоне электродуговой сварки.....	177
Кожемякин А.Е., Сушко Т.И., Пашнева Т.В. Моделирование полета беспилотного летательного аппарата малого радиуса действия с вертикальным взлетом.....	184
Конищев И.А., Крючков С.В., Кухарь Е.И. Флоке-спектр дираковского кристалла в поле бихроматического излучения.....	189
Шунин Г.Е., Пешков В.В., Кострюков С.А., Шунина В.А. Сверхпроводящее кольцо микронных размеров во внешнем однородном магнитном поле.....	193
Боженко К.В. О некоторых этапах развития квантовой химии в России.....	198
Андреев Д.Г., Сайко Д.С., Титов С.А. Квантово-химическое моделирование процессов испарения воды с поверхности водного раствора сахарозы.....	203

Сушко Т.И., Ильинский С.В., Пашнева Т.В. Определение дефектных мест системы питания отливки посредством компьютерного моделирования	207
Селиванов Г.В., Батаронов И.Л., Селиванов В.Ф. Моделирование диффузионного отжига охрупченного слоя в титане	211

Научное издание

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ

Материалы XXV Международного семинара

(г. Воронеж, 24-25 ноября 2023 г.)

В авторской редакции

Подписано к изданию 13.12.2024.

Объем 12,5 Мб. Тираж 10 экз.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84