

03;12

Критическая напряженность электрического поля для анизотропного спиноподобного распада в воде

© Д.И. Карпов^{1,2}, Д.А. Медведев^{1,2}, А.Л. Куперштох^{1,2}¹ Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск² Новосибирский государственный университет

E-mail: karpov@hydro.nsc.ru

Поступило в Редакцию 1 декабря 2016 г.

Выполнены расчеты пороговой напряженности электрического поля для анизотропного спиноподобного распада воды в сверхкритической области при $T = 670$ и 350 К. Пороговая напряженность зависит от второй производной диэлектрической проницаемости по плотности. Зависимости диэлектрической проницаемости от плотности получены методом флуктуаций вектора поляризации вещества в широком диапазоне плотностей при указанных температурах. Временные ряды для флуктуаций вектора поляризации ансамблей молекул воды построены на основе молекулярно-динамических расчетов.

DOI: 10.21883/0000000000

Под действием экстремально сильного электрического поля термодинамическое состояние диэлектрической жидкости (плотного газа) может при определенных условиях стать неустойчивым, в результате чего происходит фазовый переход с образованием газовой фазы в жидкости (жидкой фазы в паре). В [1] было показано, что смещение по температуре и давлению критической точки диэлектрической жидкости в электрическом поле пропорционально квадрату напряженности поля и второй производной диэлектрической проницаемости вещества по плотности. Также происходит смещение всей спиноподобной. Это означает, что устойчивые состояния, которые были достаточно близки к бинодали, могут оказаться в области метастабильных состояний или даже в области неустойчивости. В работе [2] было показано, что распад на жидкую и газовую фазы в сильном электрическом поле происходит анизотропно, т.е. в жидкости формируются паровые каналы, которые имеют вытянутую форму и ориентированы вдоль линий напряженности

поля. Также был вычислен инкремент неустойчивости и показано, что он зависит от второй производной диэлектрической проницаемости вещества по плотности. Это явление, в частности, может объяснить, каким образом при электрическом пробое жидкого диэлектрика за очень малое время (~ 1 ns) возникают стримерные каналы, в которых плотность вещества на порядки величины меньше плотности жидкости. Электрическая прочность вещества в каналах на порядки меньше, чем в самой жидкости, что приводит к развитию в них частичных разрядов и формированию стримеров в жидком диэлектрике.

Для оценки минимальной критической напряженности поля, при которой возникает анизотропный распад, необходимо знать зависимость диэлектрической проницаемости вещества от плотности $\varepsilon(\rho)$ в достаточно широком диапазоне плотностей при постоянной температуре. Таких измерений в литературе очень мало, что видно, например, из обзора [3]. Задача настоящей работы — найти зависимости $\varepsilon(\rho)$ исходя из микроскопического рассмотрения ансамбля модельных молекул воды и определить критические напряженности электрического поля, необходимые для анизотропного спиноподобного распада [1]. В работе выполнены расчеты диэлектрической проницаемости воды при температуре $T = 670$ К, которая выше критической температуры для воды, и при двух значениях температуры ниже критической: $T = 350$ и 300 К.

Использовался метод расчета диэлектрической проницаемости через флуктуации вектора поляризации вещества [4]. Для получения значений вектора поляризации в разные моменты времени рассчитывалась эволюция ансамблей из ~ 5000 молекул воды методом молекулярной динамики. Использовался пакет LAMMPS [5], начальное состояние ансамбля молекул воды генерировалось с помощью пакета moltemplate [6]. Моделирование выполнялось для $N-V-T$ -ансамбля с условиями зеркального отражения на границах. Предварительно ансамбль термализовался. Расчеты выполнялись на кластере Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета [7], что позволило существенно сократить время вычислений.

Для описания свойств воды использовалась модель молекулы SPC/E [8]. Для учета электростатических взаимодействий в центры атомов водорода и кислорода помещаются три точечных электрических заряда. При этом электрический заряд кислорода равен -0.84 единиц элементарного заряда, заряд водорода равен 0.42 единиц элементарного заряда. Расстояние между атомами водорода и кислорода было фиксиро-

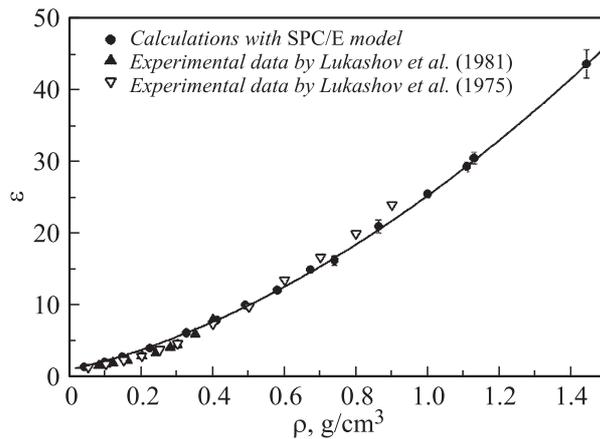


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости воды от плотности на изотерме $T = 670$ К. Кружки — результаты расчета, кривая — аппроксимация (1), треугольники — экспериментальные данные Лукашова с коллегами (взяты из обзора [3]).

вано и равно 0.1 nm, угол между связями фиксирован и равен 109.47° . Согласно [9], такая модель молекулы воды точнее описывает кривые сосуществования жидкости и пара в области температур от 300 К и выше, чем ряд других моделей (TIP4P, TIP5P, Dang-Chang). Это является существенным в случае, когда необходимо описывать эволюцию двухфазных сред или фазовые переходы.

Через равные промежутки времени, соответствующие физическому времени 5 ps, фиксировались текущие состояния всех молекул воды. Далее по распределению электрических зарядов определялось текущее значение дипольного момента ансамбля. Полученный таким образом временной ряд использовался для расчета диэлектрической проницаемости согласно формуле [4]

$$\varepsilon = 1 + \frac{\langle \langle \mathbf{M}^2 \rangle \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2}{3\varepsilon_0 V k T}.$$

Здесь \mathbf{M} — дипольный момент ансамбля, V — объем ансамбля, T — температура, k — постоянная Больцмана, ε_0 — диэлектрическая постоянная.

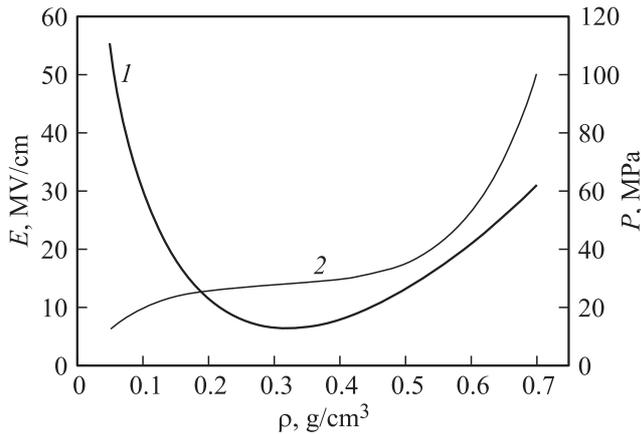


Рис. 2. Зависимость критического поля для анизотропного спиноподобного распада от плотности (1) и изотерма воды (2). $T = 670$ К.

Выполнены расчеты диэлектрической проницаемости для диапазона плотностей от 0.039 до 1.44 g/cm^3 при температуре $T = 670$ К. Эта температура соответствует надкритической области на диаграмме состояний (критическая точка воды 647 К), что позволило получить значения ϵ в очень широком диапазоне плотностей в той области параметров, где нет фазового перехода. Известно, что вариации ϵ уменьшаются медленно с количеством элементов временного ряда \mathbf{M} . Поэтому накопление данных выполнялось в течение больших промежутков времени (~ 10 ns). При этом состояния ансамбля записывались через каждые 5 ps. Полученные в расчетах значения диэлектрической проницаемости при $T = 670$ К хорошо согласуются с данными экспериментов [3] (рис. 1).

Построены аппроксимации зависимости диэлектрической проницаемости от плотности при температуре $T = 670$ К в диапазоне плотностей от 0.039 до 1.44 g/cm^3 . Зависимость $\epsilon(\rho)$ хорошо аппроксимируется выражением

$$\epsilon = 1 + 11.25\rho + 14.05\rho^2 - 0.98\rho^3, \quad (1)$$

где плотность измеряется в единицах g/cm^3 .

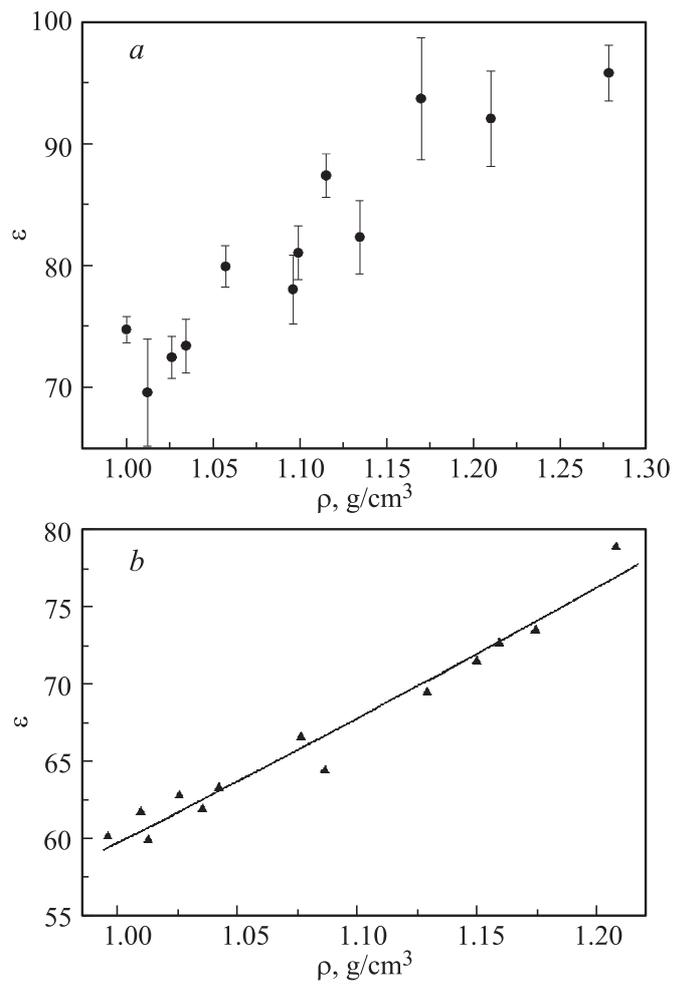


Рис. 3. Диэлектрическая проницаемость при низких температурах: $T = 300$ (a) и 350 К (b). Кривая — аппроксимация (2) результатов расчетов (треугольники).

Критическое значение напряженности поля анизотропного спиновдального распада (инициирования пробоя в жидкости) можно рассчи-

татъ из соотношения [2]

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = \frac{\varepsilon_0 E_0^2 \rho}{2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho^2}\right)_T.$$

Для вычисления производной $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T$ использовалось реальное уравнение состояния воды „IAPWS Industrial Formulation 1997 for the thermodynamic properties of water and steam“ [10]. Полученные оценки критической напряженности поля E_0 для анизотропного спиnodального распада приведены на рис. 2 (кривая 1). Кривая 2 на рис. 2 представляет изотерму воды $T = 670$ К, вдоль которой рассчитаны значения E_0 .

При относительно низких температурах ($T = 300$ и 350 К) наблюдался значительный разброс рассчитанных значений ε (рис. 3, *a*), что не позволило получить достаточно гладкую зависимость $\varepsilon(\rho)$. При $T = 350$ К удалось частично преодолеть эту сложность, увеличив время расчетов до ~ 20 ns. На рис. 3, *b* треугольниками показаны результаты расчетов $\varepsilon(\rho)$ при $T = 350$ К для модели молекулы с фиксированной длиной связей О–Н. Данные хорошо аппроксимируются зависимостью (сплошная кривая)

$$\varepsilon = 1 + 31.36\rho + 22.54\rho^2,$$

где плотность измеряется также в единицах g/cm^3 . При этой температуре для плотности 1 g/cm^3 получено значение критической напряженности поля $E = 23.9 \text{ MV/cm}$. Это значение близко к оценкам величины напряженности поля инициирования импульсного электрического разряда в воде, полученным на основе известных экспериментальных данных.

Таким образом, получены зависимости диэлектрической проницаемости воды от плотности при различных температурах. Вычислены критические значения напряженности поля, необходимые для анизотропного спиnodального распада воды в сильном электрическом поле, что дает возможность оценить электрическую прочность чистой воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-19-10229). Авторы благодарны Информационно-вычислительному центру Новосибирского государственного университета за предоставленные вычислительные ресурсы.

Список литературы

- [1] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред: теоретическая физика. М.: ГИФМЛ, 1959. 532 с.
- [2] Kupershtokh A.L., Medvedev D.A. // Phys. Rev. E. 2006. V. 74. P. 021505 (1–5).
- [3] Fernandes D.P., Mulev Y., Goodwin A.R.H., Levelt Sengers J.M.H. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1995. V. 24. N 1. P. 33–69.
- [4] Pan D., Spanu L., Harrison B., Sverjensky D.A., Galli G. // PNAS. 2013. V. 110. N 17. P. 6646–6650.
- [5] Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator;
<http://lammps.sandia.gov>
- [6] Moltemplate 1.34. <http://www.moltemplate.org>
- [7] Информационно-вычислительный центр Новосибирского государственного университета. <http://nusc.nsu.ru/>
- [8] Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 6269–6271.
- [9] Yoo S., Zeng X.C. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. N 2. P. 9518–9519.
- [10] The IAPWS industrial formulation 1997 for the thermodynamic properties of water and steam, Water/Steam Thermodynamic Surface on the WEB-site of Moscow Power Engineering Institute, Technical University;
<http://twf.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/WSP/VTPs.xmcd>