

УДК 004.514.6, 54-13/-16

DOI: 10.25559/SITITO.14.201803.578-585

КОНВЕРГЕНТНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПОЗНАНИИ РАВНОВЕСНЫХ СВОЙСТВ КЛАСТЕРОВ

Б.И. Седунов

Российский новый университет, г. Москва, Россия

CONVERGENT TECHNOLOGIES FOR CLUSTERS' EQUILIBRIUM PROPERTIES COGNITION

Boris I. Sedunov

Russian New University, Moscow, Russia

© Седунов Б.И., 2018

Ключевые слова

Интерактивный компьютерный анализ; конвергентный анализ; познание естественных законов; кластеры; молекулярные взаимодействия; теплофизические свойства; реальный газ.

Аннотация

Статья посвящена конвергентному анализу больших данных по свойствам реальных газов для познания скрытых свойств и структуры кластеров. Экспериментальные данные взяты из онлайн книги данных НИСТ, США, по теплофизическим свойствам флюидов. Взрыв интереса к кластерам сегодня связан с их использованием в качестве ядер нуклеации наночастиц. Некоторые учёные даже называют кластеры новым состоянием вещества. Но малость энергии связи частиц в кластере в сравнении с энергией теплового движения затрудняет познание природы равновесных кластеров. Автор разработал метод интерактивного компьютерного анализа теплофизических данных. Высокая точность данных НИСТ, до 12 десятичных знаков, обеспечивает решение обратной задачи познания скрытых свойств кластеров. Конвергентное взаимодействие исследователя и компьютера позволяет генерировать гипотезы о строении равновесных кластеров и быстро получить ответ от информационной системы об их корректности. Многооконный режим визуального анализа промежуточных результатов позволяет быстро менять алгоритмы и программы анализа, обеспечивая конвергентное схождение результатов исследования к окончательному теоретическому заключению о природе равновесных кластеров. В отличие от технологии Искусственного Интеллекта, переключивающей задачу в основном на компьютер, в данном случае речь идёт о Конвергентном Интеллекте, требующем активной работы исследователя при обеспечении со стороны информационной системы эффективной поддержки творческой и познавательной деятельности исследователя. Прорыв в познании свойств кластеров опирается на новые, более информативные, переменные: плотность фракции мономеров и плотность потенциальной энергии газа. Это открыло путь к ряду открытий фундаментального характера, таких как: рост энергии связи кластеров в газе с приближением к точке плавления конденсированного вещества; мягкие структурные переходы во фракциях кластеров; неизвестная ранее цепочечная форма кластеров при умеренных плотностях газа и магические числа частиц в крупных кластерах при плотностях газа, близких к критической.

Keywords

Шифр; совершенно секретные схемы шифрования; неограниченная вычислительная мощность.

Abstract

The paper reflects the real gases properties convergent analysis utilization for clusters' properties and structure cognition. Experimental data are from the NIST, USA, Webbook on Thermophysical Properties of Fluid Systems. An explosion of interest to clusters now is stimulated by their utilization as seeds for the nanoparticles nucleation. Some scientists even name clusters as a new state of matter. But a small interparticle bond energy as compared to the thermal agitation energy makes the equilibrium clusters' nature cognition difficult. The author has developed the interactive computerized method for thermophysical data analysis. A high precision of the NIST data, up to 12 digits, provides the inverse problem solution for hidden clusters' properties cognition. The convergent researcher-computer interaction permits hypotheses gener-

Об авторе:

Седунов Борис Иванович, кандидат физико-математических наук, доцент, профессор кафедры телекоммуникационных систем и информационной безопасности, Институт информационных систем и инженерно-компьютерных технологий, Российский новый университет, 105005, Россия, г. Москва, ул. Радио, д. 22; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0300-773X>, sedunov.b@gmail.com



ation about the equilibrium cluster structure and to receive a quick response from the information system about their correctness. The multi-window mode for intermediate results analysis permits to change easily the algorithm and program providing the investigation convergence to the final theoretical conclusion about the clusters' nature. Unlike the Artificial Intellect technology, which relies mostly on computers' power, in our case we consider the Convergent Intellect, which requires the researcher's active work and an effective support from the information system for his/her creative and cognitive activity.

The breakthrough in the clusters' properties cognition relies on new, more informative, variables: the monomer fraction density and the gas potential energy density. It has opened the way to a number of fundamental discoveries, such as: the clusters in gases bond energy growth on approaching the bulk substance melting point; soft structural transitions in cluster fractions; the chain clusters existence at moderate densities and magic particles numbers in large clusters at densities approaching the critical one.

Введение

Конвергентные технологии исследования и разработки традиционно широко применяются при проведении масштабных научно-технических проектов. Так, в атомном проекте [1] параллельно с созданием атомного оружия и атомных электростанций была революционизирована горнодобывающая промышленность, было создано производство сверхчистых материалов и материалов с заданными свойствами. Были созданы манипуляторы, средства контроля радиационной обстановки, мощные установки разделения изотопов и многое другое. Все эти направления работ имели согласованные сроки, и к назначенному сроку осуществлялась сопряжённая (конвергентная) поставка необходимых изделий или материалов.

Вызовы научно-технического прогресса требуют наряду с подготовкой высококвалифицированных профессионалов в отдельных узких направлениях готовить специалистов широкого профиля, владеющих фундаментальными знаниями и готовых быстро сменить направление работы и быстро вникнуть в суть проблем соседней отрасли. В этом случае важнейшими из фундаментальных знаний становятся математика, физика и компьютерные технологии, свободные от профессиональной узости. Но часто, боясь ответственности, узкие профессионалы занижают ожидаемые характеристики своих изделий.

Главный конструктор сложной системы должен уметь оценивать потенциальные характеристики будущих комплектов изделий и темпы совершенствования этих характеристик. Тем самым конвергенция отдельных направлений создания сложной системы заставляет главного конструктора быть на шаг впереди узких профессионалов. А опора на компьютерные технологии позволяет профессионалам избавиться от своей узкой направленности. Главный конструктор сложной системы - это человек, обладающий конвергентным мышлением, способный оценить перспективы развития смежной отрасли, способный идти на риск, закладывая в проектируемую систему ещё не существующие изделия смежных отраслей, способный вовлечь работников смежной отрасли в разработку требуемых изделий и обеспечение их высокого качества.

Научные руководители масштабных проектов Курчатов И.В. и Королёв С.П. обладали конвергентным мышлением, закладывая развитие новых отраслей науки и промышленности, нацеленных на решение жизненно важных для страны задач. Мощным инструментом обеспечения конвергентности процессов реализации масштабных проектов были и остаются советы главных конструкторов.

Диалектика создания сложных систем такова, что при всеобщем углублении профессионализма в узких направлениях требуется общий широкий взгляд на создаваемую систему для конвергентного развития всех частных направлений. Так, при создании системы оперативного космического наблюдения под руководством Гуськова Г.Я. автором данной статьи был сформулирован принцип сопряжённой разработки системы и базовых для системы комплектующих изделий [2], в том числе и работающих на новых физических принципах матриц приборов с зарядовой связью (ПЗС) с синхронным накоплением энергии движущихся изображений [3]. При проектировании системы в неё были заложены ещё не существующие матрицы ПЗС, а первые оценки их ожидаемых рабочих характеристик производились только теоретически.

Конвергентный прогноз развития требований к системе со стороны заказчиков и роста характеристик базовых комплектующих изделий, с опорой на закон Гордона Мура [4], позволил выдать исполнителям технические задания на серию матриц ПЗС со всё возрастающей разрешающей способностью. История подтвердила правильность стратегии сопряжённой разработки: на первом лётном образце системы были подтверждены её высокие характеристики, а к моменту приёма системы в эксплуатацию было налажено производство матриц ПЗС с повышенным разрешением [5].

Конвергенция направлений работ важна не только для создания сложных систем, а также и для решения фундаментальных научных проблем, не поддающихся решению силами замкнутых на себя научных коллективов. Одна из проблем, не поддававшихся решению в течение многих десятков лет, - это проблема познания природы кластеров в реальных газах. Для прорыва в её решении потребовалось целеустремлённое сочетание компьютерного анализа больших данных и развития теории реального газа.

Кластеры - это наноразмерные и субнаноразмерные агрегаты атомов или молекул, связанные сравнительно слабыми межатомными и межмолекулярными силами и обеспечивающие отличие реального газа от хорошо известного учёным, педагогам и студентам идеального газа.

В науке создалась парадоксальная ситуация, что мы сегодня лучше понимаем свойства идеального газа и конденсированного вещества, чем промежуточного между ними по величине плотности реального газа. Это связано с многообразием типов равновесных кластеров, размеры которых и концентрация быстро растут с ростом плотности газа. Фундаментальное исследование природы кластеров в реальных газах призвано подготовить страну к достойной встрече с неизбежными прорывами в



сфере компьютеризации точных химических технологий и нанотехнологии, а также в развитии метеорологии и экологии.

Данная работа посвящена конвергентному интерактивному компьютерному анализу теплофизических свойств чистых реальных газов, направленному на выявление скрытых свойств и структуры равновесных кластеров. Ключом к такому анализу служит введённая автором плотность фракции мономеров D_m [6].

Мономеры - это базовые частицы реального газа, осуществляющие свободное движение, не будучи связанными с другими частицами газа, а базовые частицы реального газа - это атомы или молекулы, входящие в состав фракций мономеров и кластеров. Фракции мономеров и кластеров подчиняются законам идеального газа. В работе [6] предложено и обосновано дифференциальное уравнение для нахождения D_m :

$$\partial D_m / \partial P = D_m / (RTD) \quad (1)$$

Здесь P - давление, являющееся суммой парциальных давлений фракций мономеров и кластеров; D - общая молярная плотность базовых частиц, суммирующая парциальные плотности фракций мономеров и кластеров; T - температура реального газа; R - газовая постоянная. Обычно её называют универсальной газовой постоянной, но при анализе таблиц экспериментальных данных для теплофизических свойств различных газов оказалось, что эти таблицы отражают историю их получения. Как известно, универсальная газовая постоянная регулярно уточняется, что отражает рост точности измерительных методов и приборов со временем. В результате, данные в таблицах относятся ко времени их получения, а ему соответствует своё значение газовой постоянной. Поэтому первой процедурой анализа теплофизических данных является процедура определения для каждого газа его эффективной газовой постоянной. Это говорит о сверхвысоких требованиях к точности исходных данных для анализа, вытекающих из сверхвысокой чувствительности обратных задач к малейшим изменениям исходных данных [7]. Метод численного решения дифференциального уравнения (1) представлен в работе [8].

Источником точных данных о теплофизических свойствах реальных газов служит онлайн книга данных НИСТ, США, по теплофизическим свойствам флюидов [9]. Высокая точность, до 12 десятичных знаков, данных НИСТ обеспечивает устойчивость и воспроизводимость результатов определения скрытых свойств кластеров. Сам процесс формирования книги теплофизических свойств НИСТ может быть отнесён к классу конвергентных. Он включает в себя сбор теплофизических данных из исследовательских лабораторий со всего мира, критический отбор наиболее достоверных и точных данных и систематизацию их, на базе твёрдо установленных законов химической термодинамики, опирающуюся на мощный суперкомпьютер НИСТ.

Конвергентная технология формирования точных исходных данных:

- глубокая очистка избранных веществ;
- создание точного измерительного оборудования;
- экспериментальные исследования свойств чистых веществ;
- сбор теплофизических данных со всего мира;
- отбор наиболее точных и достоверных данных;
- корреляция между различными теплофизическими свойствами;
- систематизация данных с использованием суперкомпьютера.

Точность выходных данных в книге НИСТ в результате отбора и сглаживания флуктуаций исходных экспериментальных данных, с учётом законов химической термодинамики, повышена по сравнению с исходной на порядки, что обеспечивает достаточно точное решение обратной задачи нахождения скрытых свойств кластеров.

Конвергентная технология познания свойств кластеров опирается на интерактивный компьютерный анализ уникально большого объёма точных данных, накопленных во всём мире по теплофизическим свойствам реальных газов. Этот огромный запас данных хранит в себе скрытые знания о свойствах кластеров, ожидающие своего открытия с помощью современных информационно-компьютерных технологий. В данной проблеме сошлись вместе и конвергентное сотрудничество исследователей всего мира, и конвергентная компьютерная обработка больших данных, и конвергентный анализ сверхточных данных с опорой на хорошо известные и вновь открываемые законы природы. Конвергентный подход к решению данной проблемы прокладывает дорогу и тем направлениям в науке, где также можно накопить большие объёмы точных данных о свойствах изучаемых объектов.

Цель исследования

Цель данного исследования заключается в разработке эффективного метода конвергентного интерактивного компьютерного анализа точных теплофизических свойств чистых реальных газов, способного обеспечить познание скрытых свойств равновесных кластеров и молекулярных взаимодействий частиц в кластерах.

Интерактивность метода означает активную роль исследователя, генерирующего рабочие гипотезы, алгоритмы и программы обработки данных, анализирующего результаты вычислений, представленные в форме графиков. При этом компьютер или компьютерная сеть производят заданные вычисления и представляют результаты в визуальной форме в виде набора графических зависимостей для различных анализируемых величин.

Конвергентность метода означает оперативное внесение корректив в алгоритмы и программы обработки данных, направленных на приближение к физически осмысленному результату и в конечном итоге на формулировку новой закономерности в строении и свойствах кластеров. Примером физически осмысленного результата служит разработка метода вычисления плотности фракции мономеров [6]. Только она может служить аргументом степенных разложений термодинамических функций, а не полная плотность реального газа, являющаяся суммой парциальных плотностей фракций кластеров и мономеров. Именно отсутствие метода нахождения плотности фракции мономеров заставляло и заставляет многих исследователей свойств кластеров прибегать к вириальному разложению теплофизических функций по полной плотности газа, что не соответствует законам химической термодинамики.

Скрытые свойства кластеров, подлежащие познанию - это зависящие от температуры:

- энергия связи кластера;
- эффективный объём связи;
- константа равновесия фракции кластеров.



Интерактивный компьютерный метод анализа свойств газов

Актуальность исследования свойств кластеров

Линн Ярис из Национальной Лаборатории имени Лоуренса, Беркли, США, относит кластеры к новому состоянию материи и считает, что кластеры, насчитывающие от трёх до 20 тысяч атомов, служат мостом между газами и конденсированными веществами (жидкостями и твёрдыми телами). Некоторые их физические и химические свойства не присущи конденсированным веществам [10]. К этому стоит добавить, что кластеры характеризуются не только числом частиц в них, но и структурной организацией связей между частицами.

Подобный взгляд на кластеры имеет и российский учёный Макаров Г. Н. Он пишет: «Кластеры можно рассматривать как новое состояние вещества с размерами в нанометровом диапазоне. В кластерах с одним и тем же элементарным составом в зависимости от их размера могут реализовываться разные типы связей и структуры, в результате чего кластеры могут проявлять совершенно различные химические свойства» [11].

Недостатки вириального подхода к исследованию свойств кластеров

Знание свойств кластеров в равновесных реальных газах становится всё более востребованным в связи с огромным интересом во всём мире к развитию нанотехнологии. Кластеры в равновесных газах служат затравкой для нуклеации наночастиц, формирующихся при резком падении давления и температуры. Книга «Синтез наночастиц из газовой фазы» под редакцией Ива Хуттеля [12] содержит главу Патриса Мелинона «Принципы агрегации в газовой фазе». В ней он объясняет свойства кластерных фракций в реальном газе, используя вириальное уравнение состояния. И многие другие исследователи кластеров пока опираются на вириальное уравнение состояния реального газа [13]. Но обсуждаемый здесь анализ теплофизических свойств реальных газов дал убедительное подтверждение неприменимости вириального уравнения состояния реального газа для познания свойств кластеров.

Ричард Фейнман в своём курсе лекций «Статистическая механика» [13:124] говорит: «...мы будем молчаливо предполагать, что i -тый вириальный коэффициент определяется взаимодействиями в пределах i -частичной группы (кластера) частиц.» Слово «молчаливо» здесь вставлено не зря: Ричард Фейнман тем самым показывает, что это предположение не очень обосновано. Он также сказал: «В своё время считалось, что вириальное разложение может описывать также тройную точку и критические явления, однако эта надежда не оправдалась». Мы показали ранее, что только разложение теплофизических функций по степеням плотности фракции мономеров даёт корректное представление о кластерах вблизи тройной и критической точек.

Российский учёный-нефтяник Истомин В.А. говорит: «...В отличие от второго вириального коэффициента, старшие вириальные коэффициенты фактически не имеют реального смысла ... вид их температурных зависимостей ... оставляет желать лучшего» [14]. Мы показали ранее, что и второй вириальный коэффициент не вполне точно отражает свойства димеров, так как меняет знак в точке Бойля.

Вириальные разложения часто используются для регуляризации и сглаживания экспериментальных данных. Но их коэффициенты не могут дать корректную оценку свойств кластеров. Разложение давления по общей плотности газа,

суммирующей парциальные плотности кластерных фракций, не соответствует химической термодинамике, а именно, закону действующих масс, согласно которому молярные плотности кластерных фракций должны быть пропорциональны i -той степени молярной плотности фракции мономеров. Только разложение теплофизических функций газа по плотности фракции мономеров ведёт к познанию свойств равновесных кластеров и молекулярных взаимодействий [15].

Метод анализа теплофизических свойств реальных газов

Этапы компьютерного анализа точных экспериментальных данных:

1. Выбор веществ для анализа;
2. Выбор теплофизических свойств газа, подлежащих анализу;
3. Формирование рабочих таблиц;
4. Вычисление наиболее информативных переменных;
5. Разработка рабочих программ анализа;
6. Решение обратных задач нахождения скрытых параметров;
7. Интерактивный анализ;
8. Визуальный анализ полученных зависимостей;
9. Проверка соответствия результатов законам природы;
10. Корректировка рабочих программ;
11. Конвергенция математического аппарата и физики явления;
12. Формулировка новых знаний.

Выбор веществ для анализа в данное время производится из числа газов, включённых в электронную базу данных НИСТ [9]. Некоторые газы не включены в эту базу данных, но представляют интерес для исследования ввиду их особых свойств. Это такие газы, как пары щелочных металлов или ртути, диссоциированные или ионизированные газы. Их теплофизические свойства представлены в Справочнике по теплофизическим свойствам газов и жидкостей Н.Б. Варгафтика [16]. Хотя точность данных в Справочнике не столь высока, особенности механизмов связи частиц в этих газах оправдывают их исследование.

Выбор свойств газов, подлежащих анализу, определяется информативностью тех или иных свойств. После перебора различных свойств, таких как полная плотность газа $D(T, P)$, его теплоёмкость, коэффициент Джоуля Томсона, была выбрана наиболее информативная переменная - плотность потенциальной энергии:

$$W(T, P) = D(T, P) U(T, P) \quad (2)$$

Молярная потенциальная энергия $U(T, P)$ реального газа нами определена, как разность между внутренней энергией реального газа $E(T, P)$ и внутренней энергией идеального газа $E(T, 0)$: $U(T, P) = E(T, P) - E(T, 0)$. Она имеет ясный физический смысл и отражает изменение внутренней энергии газа при росте давления от нуля до P .

Разложение плотности потенциальной энергии $W(T, P)$ по степеням D_m в соответствии с законом действующих масс имеет вид:

$$W(T, P) = \sum E_n(T) K_n(T) D_m^n \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad (3)$$

Выражение (3) имеет ясный физический смысл: плотность потенциальной энергии есть сумма произведений энергий связи $E_n(T)$ n -частичных кластеров на их число в единице объёма $N_n = K_n(T) D_m^n$, где $K_n(T)$ - константа равновесия n -частичных кластеров.



Формирование рабочих таблиц происходит путём скачивания из базы данных НИСТ или переноса из Справочника Варгафтика Н.Б. изотермических данных при выбранной температуре T в диапазоне давлений от нуля или минимально возможного до выбранного максимального значения P_{max} . Рабочие таблицы дополняем рядами значений плотности фракции мономеров $D_m(T, P)$ и плотности потенциальной энергии $W(T, P)$, где i - номер строки в таблице.

Разработка рабочих программ анализа потребовала много итераций, пока были выбраны эффективные программы оценки свойств кластеров. В результате мы остановились на следующей последовательности действий:

1. Вычисление коэффициентов разложения $W_n(T)$ функции $W(T, P)$ по степеням D_m :

$$W_n(T) = E_n(T) K_n(T). \quad (4)$$

Эта операция производится последовательно. Сначала вычисляем второй коэффициент $W_2(T)$, отражающий вклад димеров в плотность потенциальной энергии. Затем вычитаем из $W(T, P)$ вклад димеров, равный $W_2(T) D_m^2$, и находим третий коэффициент $W_3(T)$, отражающий вклад тримеров. Продолжаем эту процедуру, пока стабильность находимых коэффициентов $W_n(T)$ остаётся удовлетворительной. Процедуры нахождения коэффициентов $W_n(T)$ требуют использовать интерактивный режим, так как при каждом значении n необходимо выбирать нижнюю и верхнюю границы D_m , при которых отношение к D_m^n разности $W(T, D_m)$ и аналитического продолжения $W_{n-1}(T, D_m)$ с ранее найденными коэффициентами максимально близко к константе, принимаемой нами за $W_n(T)$. При малых D_m отклонение от константы растёт в связи с малостью величины D_m^n , а при больших D_m растёт вклад кластеров с числом частиц больше n .

2. Найдя значения $W_n(T)$ для ряда температур с малым шагом между соседними температурами, определяем зоны линейности графической зависимости $\ln(W_n(T))$ от $1000/T$. Эти зоны соответствуют температурному диапазону доминирования определённого изомера фракции n - частичных кластеров. Для каждой зоны определяем коэффициент наклона графика, равный энергии связи E_n соответствующего изомера в кК. Эта процедура также интерактивна, так как требует визуальной оценки границ диапазона линейности выбранной части графика. В дальнейшем запланирована разработка программы автоматической оценки коэффициентов прямой, аппроксимирующей прямолинейный участок. Но обнаружение его на графике всё ещё будет требовать визуального анализа.

3. В области высоких плотностей реального газа обнаружена дискретность ряда чисел n [17], аналогично наблюдению магических чисел частиц в кластерах, генерируемых в неравновесных условиях в молекулярных пучках. Согласно Борису Михайловичу Смирнову [18], магические числа - это такие числа атомов или молекул, при которых твердотельный кластер обладает повышенной стабильностью по сравнению с кластерами с соседними размерами. Дискретность ряда чисел частиц в равновесных кластерах исключает возможность использования процедур, описанных в разделе 1. Поэтому при плотности реального газа выше одной третьей доли от критической плотности мы строим график зависимости от $\ln(D_m)$ логарифма приращения $W(T, D_m)$ к аналитическому продолжению $W_{n-1}(T, D_m)$ со всеми ранее найденными коэффициентами. Тангенс угла наклона прямолинейной части такого графика даёт нам число частиц в кластере, соответствующее очередному прямолинейному участку.

Нахождение коэффициентов $W_n(T)$ относится к классу обратных задач и требует особой аккуратности в связи с тем, что результаты обратных задач сильно зависят от точности исходных данных. Несмотря на то, что исходные данные в базе данных НИСТ имеют высокую точность, процедура нахождения очередного коэффициента зависит от точности вычисления предыдущих коэффициентов. Поэтому визуальные интерактивные процедуры позволяют оценить ошибки вычислений и внести коррективы в алгоритм вычисления коэффициентов, добиваясь их наивысшей стабильности.

Проверка результатов на соответствие законам природы возможна только при интерактивном режиме нахождения параметров связи кластеров. Современный компьютер не может перешагнуть за рамки заложенной в него математической модели и проверять все промежуточные результаты на соответствие законам природы. В данной работе возникла парадоксальная ситуация: при вычислении параметров связи кластеров по процедурам, описанным в пунктах 1. и 2., возник кажущийся рост энергии связи димеров при температуре, существенно превышающей критическую температуру. Но рост энергии связи димеров с ростом температуры противоречит здравому смыслу. Детальный анализ этого факта привёл к открытию нового механизма парных молекулярных взаимодействий - растущего с температурой вклада расталкивания мономеров в потенциальную энергию газа. После учёта этого виртуального механизма парной связи высокотемпературная ветвь энергии связи приблизилась к константе.

Корректировка рабочих программ в процессе анализа, как это видно из предыдущего параграфа, связана не только с математическими аспектами вычислений, но и с более точным пониманием физики явлений. Это обстоятельство не позволяет пока разработать программу вычислений, полностью освобождающую исследователя от участия в вычислительном процессе. Поэтому пока задача анализа теплофизических свойств реальных газов требует усовершенствования методов и средств информирования исследователя о промежуточных результатах вычислений и усовершенствования способов и средств управления вычислительным процессом по промежуточным результатам анализа. С подобной проблемой могут встретиться исследователи и в других отраслях науки, где возможно накопление больших данных об исследуемом объекте.

Конвергенция математического аппарата анализа и физики явления в данном случае требует исключения из математического аппарата переменных, лишённых физического смысла. Находимые в процессе вычислений температурные зависимости энергий связи должны иметь понятный физический смысл. Найденные параметры связи кластеров должны обеспечивать соответствие вычисленных с их использованием теплофизических свойств экспериментальным значениям. Поэтому, использование полной плотности или давления реального газа в качестве аргумента разложения термодинамических функций должно быть исключено, так как оно противоречит закону действующих масс.

Формулировка новых знаний становится возможной при наблюдении повторяемости результатов анализа в ряду подобных веществ. А отклонения температурных зависимостей параметров связи в некоторых веществах от типичных зависимостей стимулируют поиск неизвестных пока механизмов молекулярной связи.



Результаты познания свойств и структуры кластеров

В связи с тем, что данная работа посвящена демонстрации высокой эффективности конвергентного подхода к анализу больших данных по теплофизическим свойствам реальных газов, мы не будем здесь детально рассматривать физико-химические аспекты работы, а приведём только ссылки на более ранние работы автора, в которых подробно рассмотрены соответствующие проблемы. А здесь мы перечислим наиболее существенные результаты исследования:

1. Разработан метод интерактивного компьютерного анализа теплофизических свойств реальных газов, который позволил найти для двух десятков исследованных чистых газов характеристики малых кластеров, содержащих до четырёх частиц. С повышением степени автоматизации анализа планируется распространить этот метод на более широкое число чистых газов;
2. Подтверждена корректность использования новых переменных - плотности фракции мономеров и плотности потенциальной энергии для определения характеристик кластеров [19];
3. Обобщена формула Сакура-Тетроде, описывающая зависимость энтропии атомарных газов от молярного и квантового объёмов, на реальные молекулярные газы с использованием плотности фракции мономеров и энтальпии газа [6].
4. Обнаружено влияние на результаты вычислений уменьшения свободного объёма для движения мономера из-за наличия других мономеров, проявляющееся в виде виртуальных кластеров [20];
5. Обнаружен вклад взаимного расталкивания мономеров в потенциальную энергию газа при высоких температурах и разработан метод корректного вычисления энергии парной связи [19];
6. Продемонстрирована корректность определения параметров связи кластеров путём сравнения вычисленных коэффициентов Джоуля-Томсона для полярных и неполярных газов и их величин из базы данных НИСТ [15];
7. Выявлена большая группа газов, характеристики кластеров в которых подобны, хотя и существенно отличаются по величине параметров связи. Кластеры в таких газах предложено считать нормальными [19];
8. Обнаружены газы с аномальным поведением кластеров. Так, в парах воды обнаружены тетрамеры [21], а в газообразном неоне тримеры [22] с аномально большой энергией связи;
9. Обнаружен рост парной энергии связи в благородных газах с приближением к тройной точке, говорящий о росте направленности межатомной связи, характерной для твёрдого тела, но при температурах выше температуры плавления [22];
10. Обнаружен нетипичный рост парной энергии связи в алканах с ростом температуры, объясняемый особой ролью атомов водорода в механизме молекулярных взаимодействий в алканах [19];
11. Открыт неизвестный ранее тип кластеров - цепочечные кластеры, с универсальным механизмом присоединения новой частицы к существующей цепочке [17, 23];

12. Обнаружено подобие ряда магических чисел частиц в больших неравновесных кластерах и дискретности ряда чисел частиц в больших трёхмерных равновесных кластерах, вносящих существенный вклад в теплофизические свойства реального газа при его плотности выше одной трети от критической плотности [24, 25];
13. Объяснён максимум теплоёмкости сверхкритических флюидов мягким структурным переходом от газо-подобного флюида, содержащего крупные кластеры, к жидко-подобному флюиду, содержащему крупные поры [17, 24, 26]. Обнаружено подобие закона изменения теплофизических свойств сверхкритических флюидов вдоль линии мягкого структурного перехода закону Кюри-Вейсса для магнитных материалов [24, 26].

Заключение

Ключ к успеху в масштабных исследовательских проектах, опирающихся на мощную экспериментальную базу и глубокие фундаментальные знания - в гармоническом сочетании методов компьютерного анализа больших данных и фундаментальных научных знаний, нацеленном на извлечение скрытых знаний о механизмах и свойствах глубинных процессов и формулировку новых теорий строения материи на соответствующем уровне.

Конвергентное сочетание интерактивного компьютерного анализа больших данных о теплофизических свойствах реальных газов и глубокого знания принципов химической термодинамики, направленное на построение физически осмысленной картины кластеров в реальных газах, привело к совершенствованию теории реального газа и к ряду открытий в части структуры и свойств равновесных кластеров и молекулярных взаимодействий.

Список использованных источников

- [1] Атомный проект СССР: Документы и материалы: В 3 т. / Под общ. ред. Л.Д. Рябева. М.: Наука. Физматлит, 2009.
- [2] Гуськов Г.Я., Седунов Б.И. Конструирование сложной микроэлектронной аппаратуры // Электронная промышленность. 1977. № 6(60). С. 28-36.
- [3] Седунов Б.И. Принципы, заложенные в основу первой отечественной цифровой системы дистанционного зондирования Земли из Космоса и цифровых формирователей сигналов изображений для космических телескопов // Проблемы дистанционного зондирования, распространения и дифракции радиоволн. V Всероссийские Армандовские чтения: молод. школа. Муром: МИ ВлГУ. 2015. С. 5-22.
- [4] Рассел Дж., Кон Р. Закон Мура. М.: ООО «Книга по требованию». 2013.
- [5] Кирилин А.Н., Аншаков Г.П., Ахметов Р.Н., Сторож Д.А. Космическое аппаратостроение: Научно-технические исследования и практические разработки ГНПРКЦ ЦСКБ-Прогресс. 2-е изд. перераб. и доп. Самара: АО «ЦСКБ-Прогресс». 2017. 376 с.
- [6] Sedunov B. Monomer fraction in real gases // International Journal of Thermodynamics. 2008. Vol. 11, issue 1. Pp. 1-9.
- [7] Aster R.C., Borchers B., Thurber C. Parameter Estimation and Inverse Problems. 2nd ed. Elsevier Academic Press, 2012. 360 p.



- [8] Седунов Б.И. Метод численного интегрирования ОДУ первого порядка для компьютерного анализа теплофизических данных // Вестник Российского нового университета. Серия: Сложные системы: модели, анализ и управление. 2013. № 4. С. 25-28.
- [9] Thermophysical Properties of Fluid Systems [Электронный ресурс] // NIST Chemistry WebBook, SRD 69, 2018. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (дата обращения: 02.08.2018).
- [10] Yarris L. Clusters: A New State of Matter [Электронный ресурс] // Berkeley LAB, 1991. URL: <https://www2.lbl.gov/Science-Articles/Archive/clusters.html> (дата обращения: 02.08.2018).
- [11] Макаров Г.Н. Лазерная ИК-фрагментация молекулярных кластеров: роль каналов ввода и релаксации энергии, влияние окружения, динамика фрагментации // Успехи физических наук. 2017. Т. 187. С. 241–276. DOI: 10.3367/UFNr.2016.06.037821
- [12] Gas-Phase Synthesis of Nanoparticles / Y. Huttel (Ed.) Wiley Online Books, 2017. 416 p.
- [13] Фейнман Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1978. 407 с.
- [14] Истомин В.А. Термодинамика природного газа. М.: ВНИИГАЗ. 1999. 105 с.
- [15] Sedunov B. Equilibrium molecular interactions in pure gases // Journal of Thermodynamics. 2012. Vol. 2012. Article ID 859047. 13 p. DOI: 10.1155/2012/859047
- [16] Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
- [17] Sedunov B. The Analysis of the Equilibrium Cluster Structure in Supercritical Carbon Dioxide // American Journal of Analytical Chemistry. 2012. Vol. 3, no. 12A. Pp. 899-904. Article ID:26143. 6 p. DOI: 10.4236/ajac.2012.312A119
- [18] Smirnov V.M. Cluster Processes in Gases and Plasmas. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 433 p. DOI : 10.1002/9783527628650
- [19] Sedunov B. Discovering the Cluster World: clusters' properties extraction from precise thermophysical data. Saarbrücken, Germany: Lambert Academic Publisher, 2015. 102 p.
- [20] Седунов Б.И. Физические и виртуальные кластеры в реальных газах // Вестник Казанского технологического университета. 2010. №1. С. 120-123. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13011772> (дата обращения: 02.08.2018).
- [21] Седунов Б.И. Структурные особенности малых кластеров воды // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 26, № 12. С. 20-28.
- [22] Sedunov B. The Wonders of Molecular Interactions: The experimentally based Molecular Interaction features. Saarbrücken, Germany: Lambert Academic Publisher, 2016. 104 p.
- [23] Sedunov B. Equilibrium Structure of Dense Gases // MATEC Web of Conferences. 2013. Vol. 3. XXXIX JEEP – 39th Edition of the Joint European Days on Equilibrium Between Phases. Article ID:01002. 5 p. DOI: 10.1051/mateconf/20130301002
- [24] Sedunov B. Nanosized objects in equilibrium supercritical fluids // MATEC Web of Conferences. 2013. Vol. 3. XXXIX JEEP – 39th Edition of the Joint European Days on Equilibrium Between Phases. Article ID:01062. 6 p. DOI: 10.1051/mateconf/20130301062
- [25] Sedunov B., Brondz I. Analytical Approach to Clusters in near Critical CO₂ // International Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography. 2016. Vol. 4, issue 3. Pp. 39-50. DOI: 10.4236/ijamsc.2016.43005
- [26] Sedunov B. Structural Transition in Supercritical Fluids // Journal of Thermodynamics. 2011. Vol. 2011. Article ID:194353. 5 p. DOI: 10.1155/2011/194353

Поступила 02.08.2018; принята в печать 10.09.2018;
опубликована онлайн 30.09.2018.

References

- [1] Atomnyj proekt: Dokumenty i materialy [The Atomic Project: Documents and Materials] L.D. Ryabev (Ed.) M.: Nauka. Fizmatlit, 2009. (In Russian)
- [2] Guskov G.Ya., Sedunov B.I. Designing complex microelectronic equipment. *Electronnaya Promyshlennost*. 1977; 6(60):28-36. (In Russian)
- [3] Sedunov B.I. The principles laid down in the basis of the first domestic digital system of remote sensing of the Earth from Space and digital imagers for space telescopes. *Conference Proceedings of V Armandovskiye chteniya*. Murom: MI VIGU, 2015. Pp. 5-22. (In Russian)
- [4] Rassel J., Cohn R. Zakon Mura. M.: Kniga po trebovaniyu, 2013. (In Russian)
- [5] Kirilin A.N., Anshakov G.P., Ahmetov R.N., Storoy D.A. Space Apparatus Engineering: Scientific and Technical Research and Practical Development GNPRKTS TsSKB-Progress. Samara: TsSKB-Progress, 2017. 376 p. (In Russian)
- [6] Sedunov B. Monomer fraction in real gases. *International Journal of Thermodynamics*. 2008; 11(1):1-9.
- [7] Aster R.C., Borchers B., Thurber C. Parameter Estimation and Inverse Problems. 2nd ed. Elsevier Academic Press, 2012. 360 p.
- [8] Sedunov B. The numerical integration method of the first-order ODE for numerical analysis of thermophysical data. *Vestnik RosNOU, Complex systems: models, analysis, management series*. 2013; 4:25-28. (In Russian)
- [9] Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook, SRD 69, 2018. Available at: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (accessed 02.08.2018).
- [10] Yarris L. Clusters: A New State of Matter. Berkeley LAB, 1991. Available at: <https://www2.lbl.gov/Science-Articles/Archive/clusters.html> (accessed 02.08.2018).
- [11] Makarov G.N. Laser IR fragmentation of molecular clusters: the role of channels for energy input and relaxation, influence of surroundings, dynamics of fragmentation. *Physics-Uspekh (Advances in Physical Sciences)*. 2017; 60(3): 227–258. DOI: 10.3367/UFNe.2016.06.037821
- [12] Gas-Phase Synthesis of Nanoparticles. Y. Huttel (Ed.) Wiley Online Books, 2017. 416 p.
- [13] Feynman R.P. Statistical Mechanics: A Set of Lectures. W. A. Benjamin, 1972. 354 p.
- [14] Istomin V.A. Thermodynamics of natural gas [Termodinamika prirodnogo gasa]. M.: VNIIGAS, 1999. 105 p. (In Russian)
- [15] Sedunov B. Equilibrium molecular interactions in pure gases. *Journal of Thermodynamics*. 2012; 2012. Article ID 859047. 13 p. DOI: 10.1155/2012/859047
- [16] Vargaftik N.B. Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1975. 758 p.
- [17] Sedunov B. The Analysis of the Equilibrium Cluster Structure



- in Supercritical Carbon Dioxide. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2012; 3(12A):899-904. Article ID:26143. 6 p. DOI: 10.4236/ajac.2012.312A119
- [18] Smirnov B.M. Cluster Processes in Gases and Plasmas. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 433 p. DOI : 10.1002/9783527628650
- [19] Sedunov B. Discovering the Cluster World: clusters' properties extraction from precise thermophysical data. Saarbrücken, Germany: Lambert Academic Publisher, 2015. 102 p.
- [20] Sedunov B.I. Physical and virtual clusters in real gases. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2010; 1:120-123. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13011772> (accessed 02.08.2018). (In Russian)
- [21] Sedunov B.I. Structural features of small water clusters. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2011; 26(12):20-28. (In Russian)
- [22] Sedunov B. The Wonders of Molecular Interactions: The experimentally based Molecular Interaction features. Saarbrücken, Germany: Lambert Academic Publisher, 2016. 104 p.
- [23] Sedunov B. Equilibrium Structure of Dense Gases. *MATEC Web of Conferences*. 2013. Vol. 3. XXXIX JEEP – 39th Edition of the Joint European Days on Equilibrium Between Phases. Article ID:01002. 5 p. DOI: 10.1051/mateconf/20130301002
- [24] Sedunov B. Nanosized objects in equilibrium supercritical fluids. *MATEC Web of Conferences*. 2013. Vol. 3. XXXIX JEEP – 39th Edition of the Joint European Days on Equilibrium Between Phases. Article ID:01062. 6 p. DOI: 10.1051/mateconf/20130301062
- [25] Sedunov B., Brondz I. Analytical Approach to Clusters in near Critical CO₂. *International Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography*. 2016; 4(3):39-50. DOI: 10.4236/ijamsc.2016.43005
- [26] Sedunov B. Structural Transition in Supercritical Fluids. *Journal of Thermodynamics*. 2011; 2011. Article ID:194353. 5 p. DOI: 10.1155/2011/194353

Submitted 02.08.2018; revised 10.09.2018;
published online 30.09.2018.

About the author:

Boris I. Sedunov, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Professor of the Telecommunication systems and Information Security chair in the Information Systems and Engineering-Computer Technologies, Russian New University (22 Radio Str, Moscow 105005, Russia), ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0300-773X>, sedunov.b@gmail.com



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), which permits unrestricted reuse, distribution, and reproduction in any medium provided the original work is properly cited.

