

**В роботі досліджено зміщення критичної точки в класичних рідинах під впливом добавок наночастинок. В якості моделей рівняння стану для розрахунку термодинамічних властивостей базової рідини обрані фундаментальні рівняння стану. Наведено оцінки зсуву критичних параметрів діоксиду вуглецю під впливом добавок наночастинок: структурованих вуглецевих матеріалів і оксидів металів**

**Ключові слова:** нанофлюїд, критична точка, нанотрубки, фуллерени, графен, двоокис титану, оксид цинку

**В работе исследован сдвиг критической точки в классических жидкостях под воздействием добавок наночастиц. В качестве моделей уравнения состояния для расчета термодинамических свойств базовой жидкости выбраны фундаментальные уравнения состояния. Приведены оценки смещения критических параметров диоксида углерода под влиянием добавок наночастиц: структурированных углеродных материалов и оксидов металлов**

**Ключевые слова:** нанофлюид, критическая точка, нанотрубки, фуллерены, графен, диоксид титана, оксид цинка

УДК 536.71

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.31644

# СДВИГ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КЛАССИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДОБАВОК НАНОЧАСТИЦ

С. В. Артеменко

Доктор технических наук,  
старший научный сотрудник, профессор  
Кафедра информационных систем и сетей  
Одесская национальная  
академия пищевых технологий  
ул. Дворянская, 1/3, г. Одесса, Украина, 65082  
E-mail: sergey.artemenko@gmail.com

## 1. Введение

Физические ограничения процессов теплообмена в жидкостях являются фундаментальным барьером в создании новых технологий. Первые попытки решения этой проблемы с помощью добавления микрочастиц в рабочие жидкости предпринимались Максвеллом еще столетие назад [1]. Результаты исследований течения систем с микрочастицами [2], теплопроводности гетерогенных двухкомпонентных систем [3] и теплообмена в суспензиях взвешенных частиц малых размеров [4] не нашли применения из-за таких многочисленных недостатков применения частиц микро- и миниразмеров как эрозия компонентов, засорение трубопроводов, быстрое оседание частиц и увеличение перепадов давления [5].

Возможным решением проблемы явилось появление в 1996 году работ Choi [6], где описывался новый класс рабочих тел – суспензий наночастиц, диспергированных в базовой жидкости. Эти системы, получившие название нанофлюиды, обладают намного лучшими характеристиками теплообмена по сравнению с традиционными теплоносителями. Для нового класса рабочих тел характерна не только аномально высокая теплопроводность [7–9], но и нелинейные соотношения между теплофизическими свойствами и концентрацией нанофлюидов, а также значительное увеличение критического теплового потока при кипении [10].

Наножидкости, содержащие обычно небольшие объемные концентрации твердых частиц размерами от 20 до 100 Å (обычно до 10 %), стали объектом быстрорастущего интереса исследователей, что видно из обзоров работ. Количество обзорных публикаций в этой сфере за последнее десятилетие составило более пятидесяти.

Обзор имеющихся данных по теплопроводности наножидкостей, а также сравнительный анализ механизмов и моделей теплопроводности нанофлюидов приведен в работах [11–13]. Более широко механизмы повышения и характеристики теплообмена представлены в работах [14–16]. В работе [17] был проведен статистический анализ имеющейся информации по явлениям аномального теплообмена в нанофлюидах.

Проблематика тепломассообмена в нанофлюидах вошла в топ-100 рейтинга “Research fronts 2013” мировых исследовательских работ по версии агентства Thomson Reuters [18].

К базовым жидкостям обычно относят воду, органические жидкости (например, этилен, триэтиленгликоли, хладагенты), масла и смазки, био-флюиды, растворы полимеров и другие жидкости. В качестве материалов наночастиц используют стабильные металлы (например, золото, медь), оксиды металлов (например, алюминия, циркония, титана), керамических оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $CuO$ ), металлических карбидов (например,  $SiC$ ), металлических нитридов (например,  $AlN$ ,  $SiN$ ), углеродов различных форм (алмазы, графиты, углеродные нанотрубки, фуллерены) и материалы с функциональными свойствами [19].

В качестве модельных систем, на которых апробируется подход к определению термодинамических свойств, рассмотрены системы  $CO_2$  с добавками наночастиц генеалогического дерева графена (углеродные нанотрубки, фуллерены, хлопья графена) и наночастиц оксидов металлов (диоксида титана, оксида цинка и оксида меди).

Частицы диоксида кремния размеров в 60–70 нм могут широко применяться в производстве керамики (фарфора), гипса, батарей, красок, косметики, стек-

ла, стали, оптоволокна и др. Частицы оксида титана размерами 10–25 нм (анатаз) могут применяться при создании материалов устойчивых к ультрафиолету, самоочищающимся стеклам и керамике, в производстве антибактериальных материалов, очистке сточных вод, химической индустрии и т. д. Также эти наночастицы находят свое применение как в косметологии и средствах для ухода за кожей, так и в производственных процессах металлургии при производстве ферротитановых сплавов, сплавов карбида, а также в космической индустрии.

Наночастицы оксида цинка, размерами от 80 до 200 нм применяются в электронной промышленности, при создании измерительных приборов, флуоресцентных ламп. В область применения этих частиц попадают также приложения, связанные с высокотемпературными смазочными материалами в газовых турбинах, с уничтожением химического и биологического оружия, косметологии и др.

Оксид меди в виде наночастиц диаметром до 80 нм применяется как катализатор, сверхпроводник, термоэлектрический материал. Это вещество может быть использовано как катализатор при сжигании ракетного топлива. Другие сферы приложения включают в себя керамические резисторы, газовые датчики, магнитные хранители информации, полупроводники и технологии преобразования солнечной энергии.

Рассматриваемые в статье вещества, входящие в генеалогическое дерево графена, включают в себя фуллерены и их производные – нанотрубки. Применение этих веществ позволяет совершить качественный скачок в улучшении свойств материалов, применяемых, в частности, при создании новых конструкционных материалов с уникальными свойствами, улучшении эксплуатационных характеристик аппаратов и механизмов, получении новых композиционных материалов электротехнического назначения. Использование таких веществ в качестве основы для производства аккумуляторных батарей на основе водорода обладает способностью повышать их емкость. Более того фуллерены являются мощными антиоксидантами и катализаторами, что находит свое приложение в медицине и биотехнологиях.

---

## 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

---

Феномен наножидкостей сформировал целый класс рабочих тел, которые отличаются, кроме повышенной теплопроводности, снижением затрат на прокачку жидкостей, минимальным засорением трубопроводов, миниатюризацией систем и т. д.

Большинство исследований направлены в основном на исследование наножидкостей на основе воды и этиленгликоля [20–22]. Однако, в последнее время после результатов работ [23, 24] стали очевидными преимущества наножидкостей на основе масла – более интенсивный теплообмен и стабильность раствора.

К современным направлениям в этой области также стоит отнести работы по исследованию свойств теплообмена [25] и работы по исследованию характеристик гибридных наножидкостей: Cu/Cu<sub>2</sub>O [26], серебряных

частиц с графеном [27] и гибридных углеродных наноструктур [28].

Как видно из предыдущего раздела, подавляющее количество работ посвящено подготовке, характеристике, моделированию и исследованию конвективного теплообмена и теплообмена при кипении, а также различным приложениям наножидкостей.

В то же время практически отсутствуют работы по изучению термодинамических свойств наножидкостей и их фазового поведения.

Роль этих свойств ничуть не менее важна, чем характеристики теплообмена, т.к. добавка наноструктурированных материалов вызывает как изменение термодинамической поверхности наножидкостей, так и топологию их фазового поведения, что играет важную роль при проектировании аппаратов и процессов.

---

## 3. Цель и задачи исследования

---

Ключевыми величинами, определяющими термодинамические свойства и фазовое поведение рабочих тел, являются критическая точка для чистых жидкостей и критические линии в случае бинарных смесей.

Цель работы заключается в оценке сдвига критической точки в классических жидкостях под воздействием добавок наночастиц.

Задачей данного исследования является разработка термодинамической модели для оценки влияния наночастиц на смещение критической точки и линии равновесия жидкость – пар традиционных рабочих тел.

В качестве объекта исследований рассматривается диоксид углерода с добавками наночастиц структурированных углеродных материалов (нанотрубок, фуллеренов, хлопьев графена) и оксидов металлов (титана, кремния, цинка и меди).

---

## 4. Постановка задачи и термодинамическая модель

---

Термодинамические свойства чистого вещества в широкой области параметров идентифицируются с помощью критической точки. Добавление наноструктурированных частиц вызывает перераспределение межмолекулярных взаимодействий между частицами жидкости и приводит к смещению линии равновесия жидкость – пар. Для оценки термодинамического поведения наножидкостей мы вводим предположение о том, что жидкости с малыми добавками наночастиц удовлетворяют принципу соответственных состояний [29]. Из этого следует, что регулярная и сингулярная части термодинамической поверхности базисной жидкости и наножидкости совпадают в приведенной форме.

Уравнение состояния наножидкости определяется через масштабирование переменных состояния базисной жидкости в виде:

$$Z = Z \left( \frac{\rho}{\rho_{Cnf}}, \frac{T}{T_{Cnf}} \right), \quad (1)$$

где  $Z$  – фактор сжимаемости,  $\rho_{Cnf}$ ,  $T_{Cnf}$  – плотность и температура наножидкости в критической точке.

Плотность нанофлюида  $\rho_{\text{Cnf}}$  была рассчитана с использованием общепринятого линейного соотношения между объемной концентрацией наночастиц  $\rho_{\text{nf}}$ , плотностями наночастиц (усредненные значение модельных веществ приведены в табл. 1) и базисной жидкости  $\rho_{\text{nf}}$ :

$$\rho_{\text{nf}} = (1 - \phi)\rho_{\text{ж}} + \phi\rho_{\text{н}} \quad (2)$$

Параметры критической точки нанофлюидов определяли с помощью алгоритма, приведенного в работе [29]. Для определения P– $\rho$ –T поверхностей вблизи критической точки применяли фундаментальные уравнения состояния для базисных жидкостей [30] с целью установления критических индексов в степенном законе:

$$\frac{\rho_{\sigma} - 1}{\rho_c} = N_1 \left(1 - \frac{T_{\sigma}}{T_c}\right) \mp N_2 \left(1 - \frac{T_{\sigma}}{T_c}\right)^{\beta}, \quad (3)$$

где индекс « $\sigma$ » относится к свойствам на линии насыщения,  $N_1$ ,  $N_2$  и  $\beta$  – параметры, восстанавливаемые из данных на линии насыщения.

Предполагается, что применение уравнения (3) базируется на принципе изоморфизма и это уравнение справедливо как для чистого вещества, так и для нанофлюида. Значения температуры и плотности на линии насыщения выбирали в околоскритической области. Скейлинговые параметры, полученные по данным для чистого вещества, затем использовали для определения критических параметров нанофлюида.

### 5. Моделирование параметров критической точки и обсуждение результатов

Вычисления показали воспроизведение данных [30] с помощью уравнения (3) с точностью стандартных справочных данных. Критические параметры для базисного вещества – диоксида углерода составляют  $T_c=304,13$  К,  $P_c=7,39$  МПа и  $\rho_c=467,67$  кг/м<sup>3</sup>.

Результаты расчетов сдвига параметров критической температуры и плотности для систем на основе углекислого газа с содержанием наночастиц производных графенового ряда приведены в табл. 1, а системы с содержанием наночастиц оксидов металлов в табл. 2.

Так для системы углекислый газ – углеродные трубки в интервале объемных концентраций последних, не превышающих 5 % значение критической температуры составляет 304,23 К, что на 0,1 К выше чем критическая температура базисного чистого вещества. Критическая плотность смещается с 467,67 кг/м<sup>3</sup> до 490,253 кг/м<sup>3</sup>.

При рассмотрении системы углекислый газ – фуллерены при концентрации фуллеренов 5 %, критическая точка смещается на 0,13 К до 304,26 К, а плотность на 33,2 кг/м<sup>3</sup> до 500,87 кг/м<sup>3</sup>.

Добавление наночастиц графена и создание системы на основе базисной жидкости CO<sub>2</sub> вызывает смещение критических параметров на 0,2 К и 55,7 кг/м<sup>3</sup> соответственно.

Границы линий равновесия жидкость – пар для чистого и содержащего наночастицы диоксида углерода, а также смещение критических точек приведены

на рис. 1, 2. При росте содержания наночастиц критическая плотность возрастает (рис. 3, 4), в то время как критическая температура остается практически неизменной.

Таблица 1

Критическая температура и плотность систем CO<sub>2</sub> с углеродными нанотрубками, фуллеренами, графеном

Наночастицы	Усредненная плотность, кг/м <sup>3</sup>	$\phi=5\%$	
		$\Delta T_c$ , К	$\Delta \rho$ , кг/м <sup>3</sup>
Углеродные нанотрубки	1330	0.1	22.6
Фуллерены	1650	0.13	33.2
Графен	2230	0.2	55.7

Таблица 2

Критическая температура и плотность систем CO<sub>2</sub> с SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, CuO,

Наночастицы	Усредненная плотность, кг/м <sup>3</sup>	$\phi=5\%$	
		$\Delta T_c$ , К	$\Delta \rho$ , кг/м <sup>3</sup>
SiO <sub>2</sub>	2400	0.2	58.03
TiO <sub>2</sub>	3900	0.38	107.1
ZnO	5606	0.6	162.03
CuO	6400	0.7	187.4

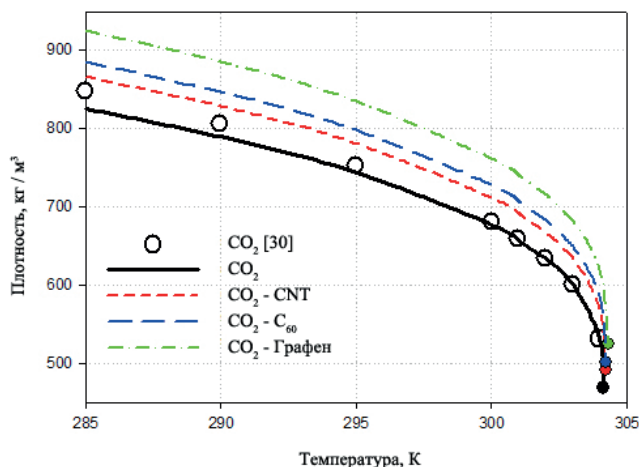


Рис. 1. Смещение линий равновесия и критических точек для системы CO<sub>2</sub> – углеродные наноструктуры

Критические параметры для системы углекислый газ и наночастицы TiO<sub>2</sub> при концентрации 5 % составляют соответственно 304,51 К для критической температуры и 574,76 кг/м<sup>3</sup> для критической плотности, что соответствует смещениям в 0,38 К и 107 кг/м<sup>3</sup>, соответственно.

Критическая температура для системы с частицами CuO смещается на 0,71 К, а значение критической плотности на 187,4 кг/м<sup>3</sup>. Для системы с наночастицами SiO<sub>2</sub> смещение критической температуры составляет 0,2 К и достигает 304,336 К, плотность возрастает до 525,7 кг/м<sup>3</sup>.

Из полученных результатов видно, что критическая температура смещается на небольшую величину в сторону увеличения при росте плотности добавки наночастиц. Позитивное смещение наблюдается также для критической плотности.

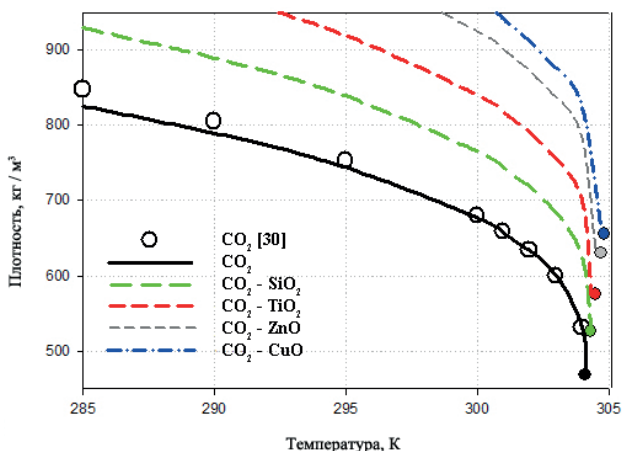


Рис. 2. Смещение линий равновесия и критической точки для систем CO<sub>2</sub> — оксиды металлов

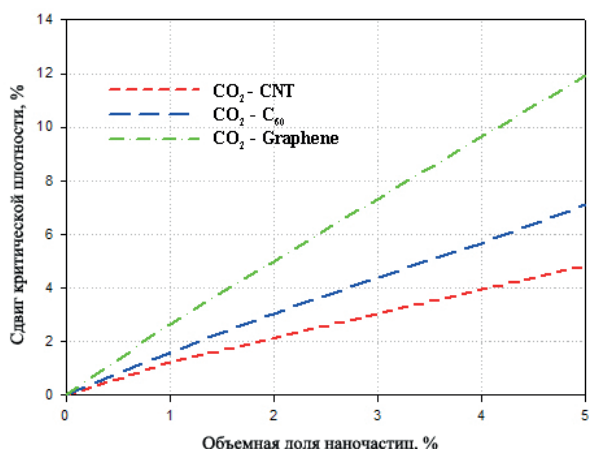


Рис. 3. Изменение критической плотности с изменением объемного содержания углеродных наноструктур диспергированных в CO<sub>2</sub>

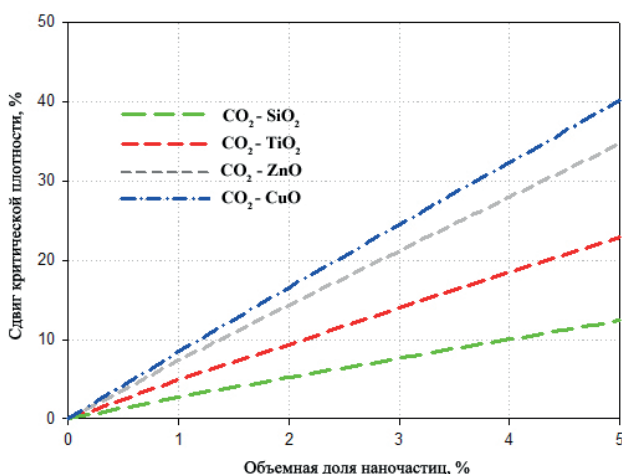


Рис. 4. Изменение критической плотности с изменением объемного содержания наночастиц оксидов металлов диспергированных в CO<sub>2</sub>

## 6. Выводы

Диспергирование наноматериалов с малым термическим сопротивлением в традиционных рабочих телах

сформировало новый класс рабочих тел с улучшенными характеристиками теплопередачи. В данном исследовании определены значения критической температуры и плотности для систем на основе диоксида углерода и добавках таких наноструктурированных углеродных материалов как углеродные нанотрубки, фуллерены, графен, а также системы с оксидами Ti, Cu, Zn и Si.

Используемый подход позволяет с достаточной точностью определить значение критических параметров системы для их дальнейшего использования при определении термодинамических свойств веществ, необходимых для проектирования эффективных машин и аппаратов.

Следующим шагом в развитии исследований является моделирование фазовых равновесий наножидков на основе чистых веществ и смесей, а также моделирование расширенного ряда наножидкостей с использованием новых наночастиц.

## Литература

- Maxwell, J. A. Treatise on Electricity and Magnetism [Text] / J. A. Maxwell. – London: Oxford University Press, 3rd edition. – 1891. – Reprinted by New York: Dover Publications. – 1954. – 560 p.
- Happel, J. Viscous flow in multiparticle systems: slow motion of fluids relative to beds of spherical particles [Text] / J. Happel // AIChE Journal. – 1958. – Vol. 4, Issue 2. – P. 197–201. doi: 10.1002/aic.690040214
- Hamilton, R. L. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems [Text] / R. L. Hamilton, O. K. Crosser // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. – 1962. – Vol. 1, Issue 3. – P. 187–191. doi: 10.1021/i160003a005
- Ahuja, A. S. Augmentation of heat transport in laminar flow of polystyrene suspensions. I. Experiments and results [Text] / A. S. Ahuja // Journal of Applied Physics. – 1975. – Vol. 46, Issue 8. – P. 3408–3416. doi: 10.1063/1.322107
- Das, S. K. Nanofluids: science and technology [Text] / S. K. Das, S. U. S. Choi, W. Yu, T. Pradeep. – New Jersey: Wiley, 2007. – 146 p.
- Choi, S. U. S. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles [Text] / S. U. S. Choi, J. A. Eastman // Proc. of International Mechanical Engineering Congress and Exhibition, San Francisco, CA, 1995. – P. 12–17.
- Eastman, J. A. Anomalous increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles [Text] / J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, L. J. Thompson // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 78, Issue 6. – P. 718–720. doi: 10.1063/1.1341218
- Wang, X. Thermal Conductivity of Nanoparticle – Fluid Mixture [Text] / X. Wang, X. Xu, S. U. S. Choi // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. – 1999. – Vol. 13, Issue 4. – P. 474–480. doi: 10.2514/2.6486
- Putnam, S. A. Thermal conductivity of nanoparticle suspensions [Text] / S. A. Putnam, D. G. Cahill, P. V. Braun, Z. Ge, R. G. Shimmin // Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol. 99, Issue 8. – P. 084308. doi: 10.1063/1.2189933

10. Keblinski, P. Nanofluids for thermal transport [Text] / P. Keblinski, J. A. Eastman, D. G. Cahill // *Materials Today*. – 2005. – Vol. 8, Issue 6. – P. 36–44. doi: 10.1016/s1369-7021(05)70936-6
11. Lee, J. H. A review of thermal conductivity data, mechanisms and models for nanofluids [Text] / J. H. Lee, S. H. Lee, C. J. Choi, S. P. Jang, S. U. S. Choi // *International Journal of Micro-Nano Scale Transport*. – 2010. – Vol. 1, Issue 4. – P. 269–322. doi: 10.1260/1759-3093.1.4.269
12. Yu, W. Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements [Text] / W. Yu, D. M. France, J. L. Routbort, S. U. S. Choi // *Heat Transfer Engineering*. – 2008. – Vol. 29, Issue 5. – P. 432–460. doi: 10.1080/01457630701850851
13. Ozerinç, S. Enhanced thermal conductivity of nanofluids: a state of the art review [Text] / S. Ozerinç, S. Kakaç, A. G. Yazicioglu // *Microfluidics and Nanofluidics*. – 2010. – Vol. 8, Issue 2. – P. 145–170. doi: 10.1007/s10404-009-0524-4
14. Wang, X. Q. Heat transfer characteristics of nanofluids: a review [Text] / X. Q. Wang, A. S. Mujumdar // *International Journal of Thermal Sciences*. – 2007. – Vol. 46, Issue 1. – P. 1–19. doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2006.06.010
15. Chandrasekar, M. A review on the mechanisms of heat transport in nanofluids [Text] / M. Chandrasekar, S. Suresh // *Heat Transfer Engineering*. – 2009. – Vol. 30, Issue 14. – P. 1136–1150. doi: 10.1080/01457630902972744
16. Godson, L. Enhancement of heat transfer using nanofluids: an overview [Text] / L. Godson, B. Raja, D. M. Lal, S. Wongwises // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2010. – Vol. 14, Issue 2. – P. 629–641. doi: 10.1016/j.rser.2009.10.004
17. Sergis, A. Anomalous heat transfer modes of nanofluids: a review based on statistical analysis [Text] / A. Sergis, Y. Hardalupas // *Nanoscale Research Letters*. – 2011. – Vol. 6, Issue 1. – P. 391–427. doi: 10.1186/1556-276x-6-391
18. King, C. Research fronts 2013 [Electronic resource] / C. King, D. A. Pendlebury. – New York: Thomson Reuters, 2013. – Available at : <http://sciencewatch.com/sites/sw/files/sw-article/media/research-fronts-2013.pdf>
19. Sarkar, J. A critical review of heat transfer correlations of nanofluids [Text] / J. Sarkar // *Renewable and Sustainable Energy Review*. – 2011. – Vol. 15, Issue 6. – P. 3271–3277. doi: 10.1016/j.rser.2011.04.025
20. Yu, W. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications [Text] / W. Yu, H. Xie // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – Vol. 2012. – P. 435873–435890. doi: 10.1155/2012/435873
21. Murshed, S. M. S. Investigations of thermal conductivity and viscosity of nanofluids [Text] / S. M. S. Murshed, K. C. Leong, C. Yang // *International journal of thermal science*. – 2008. – Vol. 47, Issue 5. – P. 560–568. doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2007.05.004
22. Eastman, J. A. Anomalous increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles [Text] / J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, L. J. Thompson // *Applied Physical Letters*. – 2001. – Vol. 78, Issue 6. – P. 718–720. doi: 10.1063/1.1341218
23. Botha, S. S. Physicochemical properties of oil-based nanofluids containing hybrid structures of silver nanoparticles supported on silica [Text] / S. S. Botha, P. Ndungu, B. J. Bladergroen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – Vol. 50, Issue 6. – P. 3071–3077. doi: 10.1021/ie101088x
24. Hwang, Y. Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids [Text] / Y. Hwang, J. K. Lee, C. H. Lee, Y. M. Jung, S. I. Cheong, C. G. Lee // *Thermochimica Acta*. – 2007. – Vol. 455, Issue 1-2. – P. 70–74. doi: 10.1016/j.tca.2006.11.036
25. Pang, C. Review on combined heat and mass transfer characteristics in nanofluids [Text] / C. Pang, J. Won Lee, Y. Kang // *International journal of thermal science*. – 2015. – Vol. 87. – P. 49–67. doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2014.07.017
26. Nine, M. J. Highly productive synthesis process of well dispersed Cu<sub>2</sub>O and Cu/Cu<sub>2</sub>O nanoparticles and its thermal characterization [Text] / M. J. Nine, B. Munkhbayar, M. S. Rahman, H. Chung, H. Jeong // *Materials Chemistry and Physics*. – 2013. – Vol. 141, Issue 1. – P. 636–642. doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.05.032
27. Baby, T. T. Synthesis and nanofluid application of silver nanoparticles decorated graphene [Text] / T. T. Baby, S. Ramaprabhu // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21, Issue 26. – P. 9702–9709. doi: 10.1039/c0jm04106h
28. Baby, T. T. Experimental investigation of the thermal transport properties of a carbon nanohybrid dispersed nanofluid [Text] / T. T. Baby, S. Ramaprabhu // *Nanoscale*. – 2011. – Vol. 3, Issue 5. – P. 2208–2214. doi: 10.1039/c0nr01024c
29. Nikitin, D. Thermodynamic and phase behavior of fluids embedded with nanostructured materials [Text] / D. Nikitin, V. Mazur // *International Journal of Thermal Sciences*. – 2012. – Vol. 62. – P. 44–49. doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2012.02.021
30. Span, R. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa [Text] / R. Span, W. Wagner // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1996. – Vol. 25, Issue 6. – P. 1509–1596. doi: 10.1063/1.555991