


Донецкий физико-
технический
институт
им. А.А. Галкина



Физика и Техника Высоких Давлений

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1991 г.
ВЫХОДИТ РАЗ В ТРИ МЕСЯЦА

том 28
3 2018

Содержание

МЕЛЬНИКОВА Н.В., МАРЕНКИН С.Ф., САЙПУЛАЕВА Л.А., ТЕБЕНЬКОВ А.В., СУХАНОВА Г.В., АЛИБЕКОВ А.Г., ЗАХВАЛИНСКИЙ В.С., ГАДЖИАЛИЕВ М.М., МОЛЛАЕВ А.Ю. Релаксационные эффекты в композите $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$ при высоких давлениях	5
ГРИБАНОВ И.Ф., ГОЛОВЧАН А.В., ЗАПОРОЖЕЦ В.Д., КАМЕНЕВ В.И., КЛИЩЕНКО Л.Д., КОЛЕДОВ В.В., МИТЮК В.И., СИВАЧЕНКО А.П. Влияние термической предыстории на барические особенности фазовых превращений в магнитокалорических сплавах $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$	13
ХАЧАТУРОВА Т.А., ВЛАСЕНКО А.Ю. Влияние давления на дифференциальную проводимость туннельных контактов с ферромагнитным электродом	24
ТЕРЕХОВ С.А., БЕРЕЖНАЯ Л.В., МАКМАК И.М., ФИЛИМОНОВ Г.Г. Эффект влияния давления на магнетизм молекулярноподобных соединений	31

<i>СТАРИКОВ Г.П., ШАЖКО Я.В., ХУДОЛЕЙ О.Г., КРАВЧЕНКО А.В.</i> Методические основы определения давления и газоносности уголь- ных пластов	40
<i>МЕТЛОВ Л.С., ПЕТРЕНКО А.Г.</i> Динамические и релаксационные уравнения для магнитных и структурных фазовых переходов	46
<i>ШЕЛЕСТ В.В., ХРИСТОВ А.В., ЧЕРВИНСКИЙ Д.А.</i> Особенности влияния ангармонизма на устойчивость равновесного состояния од- нородной системы в концепции термодинамики	54
<i>ТЕРЕХОВ С.В., ЛИМАНОВСКИЙ А.И.</i> «Фаза пустоты» и размытый фазовый переход	65
<i>KRASNYUK I.B.</i> Wave packets of turbulent type in nonlinear boundary problems of quantum mechanics	75
<i>ДРИПАН П.С., ШАЖКО Я.В.</i> Математическая модель процесса ди- намической установки анкера в направляющий шпур меньшего диа- метра, пробуренный в породном массиве	98
<i>ВАРЮХИН Д.В., ПОСТОЛ П.Н.</i> Крепление криогенных емкостей в криостатах	108
<i>ФЕДЮК Д.О., ВАРЮХИН Д.В., ТАРЯНИК Н.В.</i> Сверхпроводнико- вая магнитная система с однородным магнитным полем	113

Contents

<i>MELNIKOVA N.V., MARENKIN S.F., SAIPULAEVA L.A., TEBEN'KOV A.V., SUKHANOVA G.V., ALIBEKOV A.G., ZAKHVALINSKY V.S., GADJALIEV M.M., MOLLAEV A.Yu.</i> Relaxation effects in the $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$ composite under high pressures	5
<i>GRIBANOV I.F., GOLOVCHAN A.V., ZAPOROZHETS V.D., KAMENEV V.I., KLISCHENKO L.D., KOLEDON V.V., MITYUK V.I., SIVACHENKO A.P.</i> Effect of thermal pre-history on the baric features of phase transitions in magnetocaloric alloys $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$	13
<i>KHACHATUROVA T.A., VLASENKO A.Yu.</i> Pressure effect on the differential conductance of tunnel junctions with a ferromagnetic electrode.....	24
<i>TEREKHOV S.A., BEREZHNYAYA L.V., MAKMAK I.M., FILIMONOV G.G.</i> Pressure effect of on the magnetism of molecule-like compounds	31

<i>STARIKOV G.P., SHAZHKO Ya.V., HYDOLEY O.G., KRAVCHENKO A.V.</i> Methodical bases of determination of pressure and gas content of coal beds.....	40
<i>METLOV L.S., PETRENKO A.G.</i> Dynamical and relaxation equations for magnetic and structural phase transitions	46
<i>SHELEST V.V., KHRISTOV A.V., CHERVINSKII D.A.</i> Features of an- harmonicity effect on the stability of the equilibrium state of a homoge- neous system in view of thermodynamics concept	54
<i>TEREKHOV S.V., LIMANOVSKY A.I.</i> «Phase of emptiness» and blurred phase transition.....	65
<i>KRASNYUK I.B.</i> Wave packets of turbulent type in nonlinear boundary problems of quantum mechanics	75
<i>DRIPAN P.S., SHAZHKO Y.V.</i> Mathematical model of dynamic setting of an anchor in the directing hole of a smaller diameter, bored in a rock massif.....	98
<i>VARYUKHIN D.V., POSTOL P.N.</i> Support settings for cryogenic con- tainers in cryostats	108
<i>FEDYUK D.O., VARYUKHIN D.V., TARYANIK N.V.</i> Superconducting magnetic system characterized by homogeneous magnetic field.....	113

PACS: 61.82.Fk, 62.23.Pq, 62.50.P

Н.В. Мельникова², С.Ф. Маренкин⁴, Л.А. Сайпулаева¹,
А.В. Тебеньков², Г.В. Суханова², А.Г. Алибеков¹,
В.С. Захвалинский³, М.М. Гаджиалиев¹, А.Ю. Моллаев¹

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В КОМПОЗИТЕ $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

¹ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

²Уральский федеральный университет, Институт естественных наук
и математики, Екатеринбург, Россия

³Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, Россия

⁴Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 24 апреля 2018 года

Изучено барическое поведение электрического сопротивления и термоэдс в композите $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$ в широком (до 50 GPa) интервале давлений при комнатной температуре и исследованы релаксационные эффекты, возникающие при формировании новых фаз.

Ключевые слова: композит, давление, термоэдс, электрическое сопротивление, фазовый переход

Введение

По результатам теоретических [1,2] и экспериментальных [3–5] исследований установлено, что Cd_3As_2 относится к особому классу топологических изоляторов – дираковским полуметаллам, в которых носители заряда – дираковские фермионы имеют нулевую эффективную массу и подчиняются релятивистским законам движения [6]. Такие материалы, позволяющие осуществлять управление сигналами на аттосекундном уровне [7], могут найти применения в наноэлектронике и спинтронике. В работе [2] представлены результаты измерений электросопротивления на композите $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$ при комнатной температуре при подъеме до 9 GPa и сбросе давления, где показано, что при $P \approx 4.4 \text{ GPa}$ в композите происходит структурный фазовый переход.

В настоящей работе проведены исследования релаксационных эффектов на композите $\text{Cd}_3\text{As}_2\text{--}44.7 \text{ mass\% MnAs}$ с целью установления влияния на его

фазовое состояние более высоких (до 50 GPa) давлений. Для этого изучено поведение наиболее чувствительных к фазовым превращениям параметров – электрического сопротивления и термоэдс в широком интервале давлений при комнатной температуре.

1. Методы измерения при квазигидростатических давлениях до 50 GPa

Измерения выполнены на композите $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$, который состоит из гранул ферромагнитного MnAs, помещенных в полупроводниковую матрицу Cd_3As_2 .

Для создания квазигидростатических давлений использовали камеру высокого давления с алмазными наковальнями типа «закругленный конус–плоскость» (рис. 1) [8]. При изготовлении алмазных наковален синтетические алмазы 4 запрессовывают в обоймы из бериллиевой бронзы 3 и затем эту сборку подвергают механической обработке. Рабочие поверхности наковален отшлифованы. Электрические выводы от наковален (на рисунке не показаны) припаяны к обоймам. Обоймы с алмазными наковальнями помещены в стаканы из изолирующего материала (текстолит или фторопласт) 2, обеспечивающие электрическую изоляцию наковален от металлических частей камеры высокого давления. Центровку наковален относительно оси AA обеспечивают вкладыш 1 и цилиндр 5. Внутренняя поверхность цилиндра и внешние поверхности вкладышей пришлифованы друг к другу.

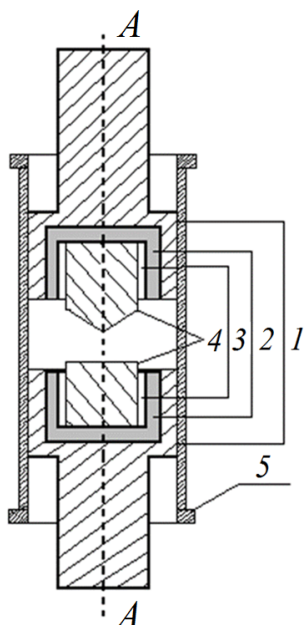


Рис. 1. Конструкция камеры высокого давления типа «закругленный конус–плоскость»: 1 – вкладыш, 2 – изолирующий материал (текстолит или фторопласт), 3 – обоймы из бронзы, 4 – синтетические алмазы, 5 – изолирующий цилиндр

Измерения барических зависимостей электросопротивления проводили на постоянном токе. Давления в области гигапаскалей создавали в камере высокого давления с наковальнями из искусственных алмазов типа «карбонадо», которые являются хорошими проводниками, что позволяет использовать их как токоподводящие контакты к образцу. Исследуемые образцы $\text{Cd}_3\text{As}_2 +$

+ 44.7 mass% MnAs имели толщину от 10 до 30 μm и диаметр около 0.2 mm. Градуировка камеры и технические детали подробно описаны в работах [8–10]. Используемая методика и аппаратура позволяли при определенных фиксированных значениях давления провести измерения зависимостей электросопротивления от времени приложения нагрузки с целью оценки роли релаксационных эффектов, обусловленных пластической деформацией материалов.

При измерении термоэдс для создания температурного градиента одну из наковален нагревали, температуру наковален в местах контактов измеряли двумя термопарами медь–константан. Абсолютную величину термоэдс S определяли, измеряя наведенную в образце разность потенциалов (измеренную термоэдс) через медные ветви термопар, по формуле

$$S = S_{\text{Cu}} + \frac{U_{12}}{T_1 - T_2},$$

где S_{Cu} – абсолютная термоэдс меди ($1.8 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$); U_{12} – измеренная термоэдс; T_1 и T_2 – температуры соответственно нагретого и холодного концов образца. Для оценки роли релаксационных эффектов, обусловленных пластической деформацией материалов, при фиксированных значениях давления измеряли зависимости термоэдс от времени.

Измерения термоэдс при каждом фиксированном давлении в исследуемой барической области (до 50 GPa) осуществляли по двум схемам: 1) при постепенном увеличении давления и 2) при циклировании по давлению. Опишем подробно эти схемы.

Схема 1. Измерения термоэдс и оценку коэффициента Зеебека проводили при постепенном повышении давления от ~ 4 GPa до максимального значения ~ 50 GPa через определенные барические интервалы. Перед тем, как осуществить измерение, образец выдерживали некоторое время при каждом значении увеличивающейся нагрузки. Аналогичным путем измерения проводили при последующем постепенном снижении давления до исходной величины.

Схема 2. Измерения термоэдс осуществляли при циклировании по давлению: по достижении определенного давления P_i и выдержке при нем в течение некоторого времени устанавливали термоэдс и оценивали коэффициент Зеебека $S_{\text{up}}(P_i)$. Сбрасывали давление до минимального значения и после небольшой выдержки проводили измерение термоэдс и оценку коэффициента Зеебека $S_{\text{down}}(P_i)$. Затем повышали давление до значения P_{i+1} , большего, чем на предыдущем шаге P_i , выдерживали некоторое время, измеряли термоэдс и оценивали $S_{\text{up}}(P_{i+1})$; сбрасывали давление до минимального значения, измеряли при нем термоэдс и оценивали коэффициент Зеебека $S_{\text{down}}(P_{i+1})$ и т.д. Измерения осуществляли при циклировании до давления ~ 50 GPa, получая в результате две зависимости: $S_{\text{up}}(P)$ и $S_{\text{down}}(P)$. Применение такой схемы измерений термоэдс позволяет точнее определять границы давлений возможного фазового перехода или существенных изменений в поведении оцениваемых параметров и оценивать обратимость этих изменений.

2. Результаты и их обсуждения

2.1. Электросопротивление $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$ при давлениях до 50 GPa

На рис. 2 приведена зависимость электросопротивления исследуемого композита, полученная в области давлений от 15 до 50 GPa. Как видно из рисунка, при увеличении давления от 15 до 24 GPa сопротивление резко падает. При давлении выше 24 GPa понижение сопротивления замедляется, и, начиная с $P \approx 33$ GPa, оно изменяется очень медленно.

Если предположить, что при атмосферном давлении электрические и магнитные свойства определяются в основном поведением нанокластеров MnAs (как в случае композита $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 52.7 \text{ mass\% MnAs}$ [11]), то в условиях высоких давлений значительную роль могут играть также изменение расстояний между гранулами и возможные проявления особенностей структурных характеристик и свойств матрицы композита.

Проведенный анализ зависимости относительной величины времени релаксации электросопротивления t_r от давления позволил установить, что в интервале 30–33 GPa наблюдается существенное увеличение t_r . Это указывает на возможность реализации в данном интервале давлений структурного или электронного фазового перехода.

При оценке времен релаксации электросопротивления под давлением наблюдали следующую закономерность: при фиксированных значениях поступательно увеличивающегося давления зависимость электросопротивления от времени аппроксимируется двойной экспонентой $R(t) = A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2}$. Можно предположить, что меньшее время $t_{\min} = \min\{t_1, t_2\}$ соответствует релаксационным процессам, связанным с изменением концентрации носителей

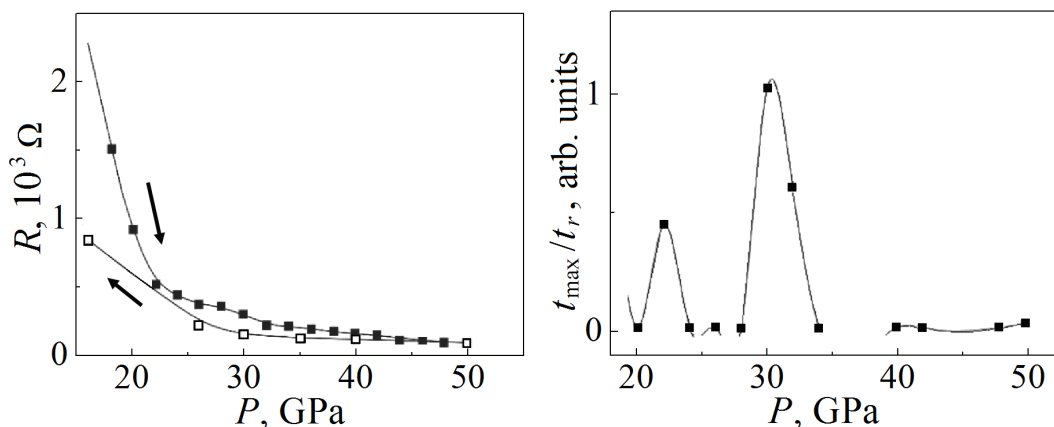


Рис. 2. Барические зависимости электросопротивления исследуемого образца композита: ■, □ – соответственно повышение и понижение давления

Рис. 3. Барические зависимости относительной величины времени релаксации электросопротивления t_{\max} . Здесь t_r – время релаксации при давлении 31 GPa

и ширины запрещенной зоны; большее время $t_{\max} = \max\{t_1, t_2\}$ характеризует процессы, обусловленные релаксацией кристаллической решетки. Это предположение обсудим в разделе 2.2 с учетом результатов изучения барических зависимостей термоэдс композита. Отметим, что наибольшие значения времени релаксации электросопротивления t_{\max} зафиксированы в области давлений 30–33 GPa (рис. 3), т.е. при давлениях, начиная с которых сопротивление практически перестает изменяться (см. рис. 2).

Таким образом, кроме обнаруженного авторами [2] структурного фазового перехода в композите при 4.4 GPa, в нем может происходить фазовый переход при давлениях 30–33 GPa, связанный с особенностями матрицы композита Cd_3As_2 – изменениями характеристик ее электронной подсистемы [12] вследствие изменения значений параметров кристаллической решетки и уменьшения объема элементарной ячейки при увеличении давления.

2.2. Термоэдс $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$ при давлениях до 50 GPa

На рис. 4 представлены результаты двух измерений термоэдс S , следующих одно за другим, на одном и том же образце композита. При первом измерении (рис. 4,а) термоэдс во всей исследованной барической области при увеличении давления возрастает по модулю, и при достижении давления ~ 50 GPa величина ее становится больше примерно в 4–4.5 раза по сравнению с исходной. При последующем понижении давления соответствующая часть графика $S(P)$ лежит выше части графика, соответствующей росту давления, и по достижении минимальной величины давления величина S остается в два раза больше исходной.

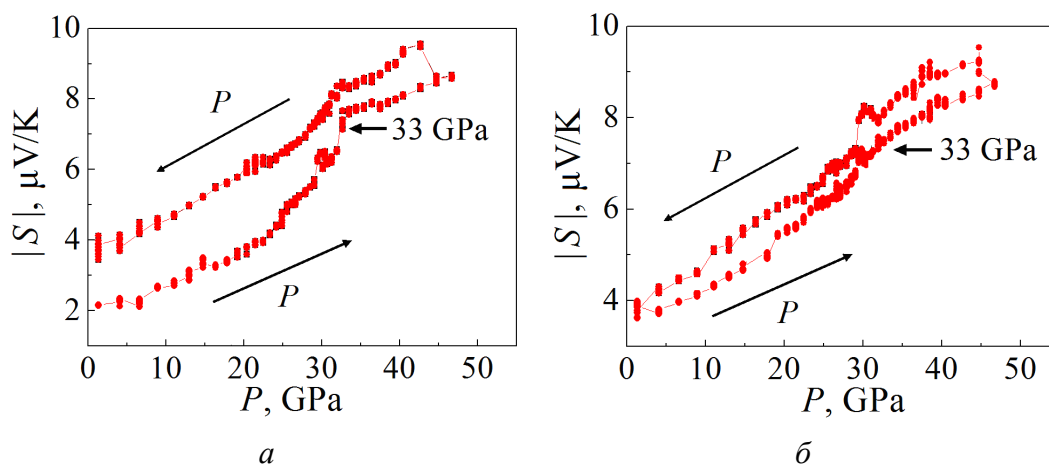


Рис. 4. Зависимости коэффициента Зеебека для композита $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$: а, б – соответственно 1-й и 2-й циклы измерений

При втором измерении (рис. 4,б) после увеличения и последующего снижения давления величина S возвращается к значению, соответствующему начальному давлению во втором измерении. Так же, как и в первом измерении, между графиками $S(P)$ наблюдается гистерезис, но уже менее выраженный.

На всех графиках в окрестности $P \approx 33$ GPa можно наблюдать особенно-сти в виде точек перегиба. При исследовании электросопротивления в области указанных давлений были обнаружены заметные релаксационные эффекты. При оценке же времен релаксации термоэдс под давлением зависимости термоэдс от времени при фиксированном давлении лучше аппроксимируются экспонентой первого порядка $S(t) = Ae^{-t/t_0}$ с временем релаксации t_0 . Два времени, полученные при попытке аппроксимировать $S(t)$ двойной экспонентой, совпадают.

Высказанное в разделе 2.1 предположение о том, что оцененное из зависимости (1) время t_{\min} соответствует релаксационным процессам, связанным с изменением концентрации носителей и ширины запрещенной зоны, а время t_{\max} характеризует процессы, обусловленные релаксацией кристаллической решетки, подтверждается следующим фактом. Изменение термоэдс со временем (рис. 5) до давления 23 GPa характеризуется единственным временем релаксации t_0 . При давлениях выше 23 GPa t_0 и t_{\min} близки по величине, а при давлениях 33 GPa и выше их значения практически совпадают.

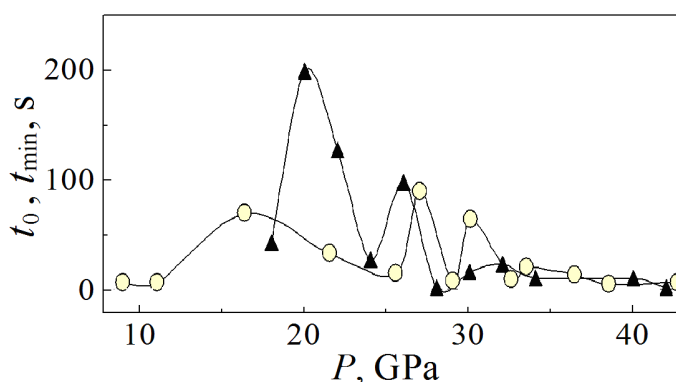


Рис. 5. Барические зависимости времени релаксации электросопротивления $t_{\min} = \min\{t_1, t_2\}$, оцененного из зависимости электросопротивления от времени $R(t) = A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2}$ (▲), и времени релаксации термоэдс t_0 , оцененного из зависимости термоэдс от времени $S(t) = Ae^{-t/t_0}$ (○)

Учитывая, что термоэдс – наиболее чувствительный параметр, характеризующий транспортные свойства материалов, оцененное из зависимостей $R(t)$ время t_{\min} действительно характеризует процессы, связанные с носителями заряда (по данным исследований термоэдс – это электроны). Большие же времена t_{\max} в районе 30–33 GPa (см. рис. 3) указывают на возможные существенно более длительные релаксационные процессы кристаллической решетки матрицы композита при этих давлениях. Электронный тип носителей, характерный для исследуемого материала, представляющего собой полупроводниковую матрицу (Cd_3As_2 – узкозонный полупроводник n -типа) с ферромагнитными гранулами, и релаксация удельного электросопротивления при высоком давлении обусловлены такими механизмами переноса за-

ряда, как туннелирование электронов между ферромагнитными гранулами через полупроводниковый барьер матрицы и, возможно, прыжковой проводимостью по локализованным состояниям. Отметим, что при давлениях ~ 33 GPa и выше (до ~ 45 GPa) времена релаксации t_0 и t_{\min} при одних и тех же значениях давления близки друг к другу и составляют примерно 5–8 s.

Оценка концентрации носителей заряда, которую можно осуществить для вырожденных полупроводников, полуметаллов и металлов из величины термоэдс [11], указывает на высокие ее значения (порядка 10^{21} – 10^{22} cm^{-3}), что характерно для узкозонных полупроводников – n -типа или полуметаллов. С увеличением давления концентрация носителей уменьшается, при этом в области от 22 до 32 GPa на графике зависимости относительной концентрации носителей заряда от давления, приведенном в работе [13], проявляются особенности в виде точек перегиба. При давлении ~ 47 GPa концентрация составляет $\sim 3.3 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} . Эти особенности, с учетом поведения релаксации электросопротивления и термоэдс в области давлений 30–33 GPa, интерпретированы нами как проявление второго барического фазового перехода в $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$.

Выводы

Проведенный анализ полученных результатов позволил установить, что в интервале 30–33 GPa в композите $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$ наблюдается значительное увеличение времени релаксации электросопротивления и термоэдс, связанное с возможным структурным или электронным фазовым переходом. Учитывая, что особенности барического поведения времен релаксации, электросопротивления и термоэдс в первую очередь, как указывалось выше, обусловлены изменениями характеристик электронной подсистемы Cd_3As_2 , и принимая во внимание, что ее моноклинная кристаллическая структура при давлении до 50 GPa не изменяется [12], а также тот факт, что расстояние между ферромагнитными гранулами, между которыми могут туннелировать электроны в композите, при увеличении давления уменьшается, можно говорить о превращениях в интервале давлений 30–33 GPa как о наиболее вероятных, именно в электронной подсистеме.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-02-00857.

1. Z. Wang, H. Weng, Q. Wu, X. Dai, Z. Fang, Phys. Rev. **B88**, 125427 (2013).
2. M.N. Ali, Q. Gibson, S. Jeon, B.B. Zhou, A. Yazdani, R.J. Cava, Inorganic Chemistry **53**, 4062 (2014).
3. S. Borisenko, Q. Gibson, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, B. Buchner, R.J. Cava, Phys. Rev. Lett. **113**, 027603 (2014).
4. L.P. He, X.C. Hong, J.K. Dong, J. Pan, Z. Zhang, J. Zhang, S.Y. Li, Phys. Rev. Lett. **113**, 246402 (2014).

5. C.-Z. Li, L.-X. Wang, H. Liu, J. Wang, Z.-M. Liao, D.-P. Yu, Nature Communications **6**, 10137 (2015).
6. T.O. Wehling, A.M. Black-Schaffer, A.V. Balatsky, Advances in Physics **63**, 1 (2014).
7. J. Walowski, M. Munzenberg, J. Appl. Phys. **120**, 140901 (2016).
8. L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I. Alaeva, V.P. Sakun, High Temperatures–High Pressures **6**, 499 (1974).
9. A.N. Babushkin, High Press. Res. **6**, 349 (1992).
10. A.N. Babushkin, G.I. Pilipenko, F.F. Gavrilov, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 8659 (1993).
11. С.Ф. Маренкин, В.М. Трухан, И.В. Федорченко, С.В. Труханов, Т.В. Шелковая, ЖНХ **59**, 511 (2014).
12. Lanpo He, Yating Jia, Sijia Zhang, Xiaochen Hong, Changqing Jin, Shiyan Li, npj Quantum Materials **1**, 16014 (2016).
13. Н.В. Мельникова, А.В. Тебеньков, Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин, Л.А. Сайпулаева, В.С. Захвалинский, С.Ф. Габибов, А.Г. Алибеков, А.Ю. Моллаев, ФТТ **60**, 03,11 (2018).

*N.V. Melnikova, S.F. Marenkin, L.A. Saipulaeva,
A.V. Teben'kov, G.V. Sukhanova, A.G. Alibekov,
V.S. Zakhvalinsky, M.M. Gadjaliev, A.Yu. Mollaev*

RELAXATION EFFECTS IN THE $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$ COMPOSITE UNDER HIGH PRESSURES

In the work, a baric behavior of the resistivity and thermal emf in the $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$ composite is studied in a wide pressure range (up to 5 GPa) at room temperatures. Relaxation effects associated with the formation of new phases are studied.

Keywords: high pressure, thermoelectric power, electrical resistance, phase transition

Fig. 1. Scheme of the high-pressure cell of «rounded cone-plane» type: 1 – bush, 2 – isolating stuff (textolite or teflon), 3 – bronze holders, 4 – synthetic diamonds, 5 – isolating barrel

Fig. 2. Pressure dependences of resistivity of the rested composite sample: ■, □ – pressure increase and decrease, respectively

Fig. 3. Baric dependences of the relative relaxation time of the electrical resistance t_{max} . Here t_r is the relaxation time at 31 GPa

Fig. 4. Seebeck coefficient dependences for the $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$ composite: a, б – the 1st and 2nd cycles of measurement, respectively

Fig. 5. Pressure dependences of the resistivity relaxation time $t_{\text{min}} = \min\{t_1, t_2\}$ estimated from the time dependence of resistivity $R(t) = A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2}$ (▲), and the thermal emf relaxation time t_0 estimated from the time dependences of thermal emf $S(t) = Ae^{-t/t_0}$ (○)

PACS: 75.30.Kz, 75.30.Sg

И.Ф. Грибанов¹, А.В. Головчан¹, В.Д. Запорожец¹,
В.И. Каменев¹, Л.Д. Клищенко¹, В.В. Коледов²,
В.И. Митюк³, А.П. Сиваченко¹

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА БАРИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ СПЛАВАХ $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

³ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

Статья поступила в редакцию 10 августа 2018 года

Проведено измерение температурных и полевых зависимостей намагниченности для медленно и быстро охлажденных сплавов магнитокалорической системы $Mn_{1-x}Gr_xNiGe$ ($0 < x < 0.11$) в магнитном поле до 1 Т под давлением до 14 kbar. Построены соответствующие фазовые P – T -диаграммы и на основании их сравнения выявлено влияние термической предыстории на фазовые превращения в исследуемых сплавах. Установлено, что быстрое прохождение точки мартенситного фазового перехода между гексагональной (типа Ni_2In) и орторомбической (типа $TiNiSi$) кристаллическими структурами при охлаждении образцов приводит к дополнительному сжатию кристаллической решетки в сравнении с ее размерами при медленном процессе охлаждения. Показано, что фазовые P – T -диаграммы быстро и медленно охлажденных образцов одного состава отличаются в основном смещением температурной оси в сторону увеличения давления в первом случае. Выявлены также различия в реализации магнитоструктурных переходов порядок–беспорядок у медленно и быстро охлажденных образцов, существенно влияющие на их функциональные характеристики.

Ключевые слова: магнитный, структурный и магнитоструктурный фазовые переходы, термическая предыстория, барические характеристики, магнитокалорический эффект

Сплавы системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ в настоящее время позиционируются как перспективные «зеленые» магнитокалорические материалы для использования в магнитных рефрижераторах в диапазоне температур, близких к комнатной. Как известно, $MnNiGe$ характеризуется мартенситным фазовым переходом из низкотемпературной орторомбической структуры типа $TiNiSi$ (пространственная группа $Pnma$, $c > a > b$) в высокотемпературную гексагональную структуру типа Ni_2In (пространственная группа $P6_3/mmc$), темпера-

тура которого при нагревании $T_{st} \sim 528$ К [1]. В литературе отмечается сильная зависимость T_{st} от состава и методики приготовления образцов, что приводит к разбросу ее значений у разных авторов. Магнитное упорядочение в основном состоянии – двойная спираль с волновым вектором вдоль a -оси кристаллической решетки. При $T > 260$ К двойная спираль превращается в простую с точкой Нееля $T_N = 346$ К. Переход в парамагнитное (PM) состояние является типичным изоструктурным магнитным фазовым переходом 2-го рода [1].

Магнитное поведение MnNiGe подвержено радикальному изменению при внешних воздействиях (легировании, специальной термообработке, наложении давления и др.). В частности, замещение атомов Mn атомами Cr приводит к сжатию решетки, понижению T_{st} и возникновению ферромагнитного (FM) состояния на месте гелимагнитной (HM) фазы (рис. 1). Комбинируя легирование сплава MnNiGe хромом и твердофазную закалку от температур, превышающих T_{st} (в частности, от температуры гомогенизирующего отжига, см. ниже), удастся совмещать магнитный и структурный переходы, изменяя при этом характер магнитного превращения PM \leftrightarrow FM от изоструктурного перехода 2-го рода до магнитоструктурного перехода 1-го рода, обуславливающего наблюдаемый в сплавах $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ гигантский магнитокалорический эффект (МКЭ) [3,4].

В настоящей работе более подробно изучено влияние термической предыстории на фазовые превращения и связанные с ними магнитокалорические характеристики сплавов $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($0 < x < 0.11$) в сравнении с действием внешнего давления. Поставленную задачу решали путем построения и сравнения фазовых P – T -диаграмм образцов, медленно или быстро охлажденных от температур, превышающих температуру мартенситного перехода.

Исследуемые образцы были приготовлены индукционной плавкой исходных элементов Mn, Cr, Ni, Ge, взятых в соответствующих пропорциях. Полученные слитки помещали в откачанные кварцевые ампулы и отжигали при температуре 850°C в течение 100 h. Одну часть образцов от температуры отжига закаляли путем быстрого переноса ампул в воду и последующего их разрушения; а вторую – медленно охлаждали вместе с печью.

Выбор диапазона концентраций Cr ($0 < x < 0.11$) обусловлен отдельным существованием магнитного и структурного фазовых превращений в сплавах $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ (в том числе закаленных) при таком уровне легирования хромом.

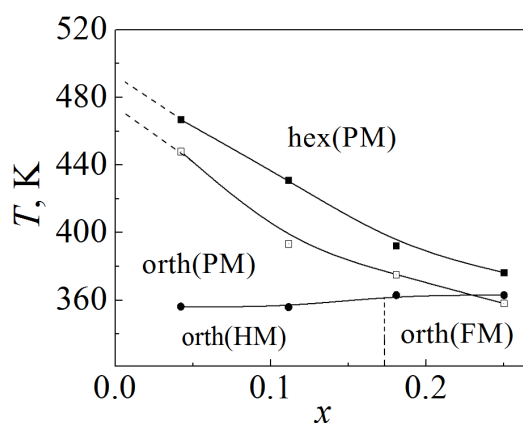


Рис. 1. Фазовая T – x -диаграмма для медленно охлажденных сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ [2]

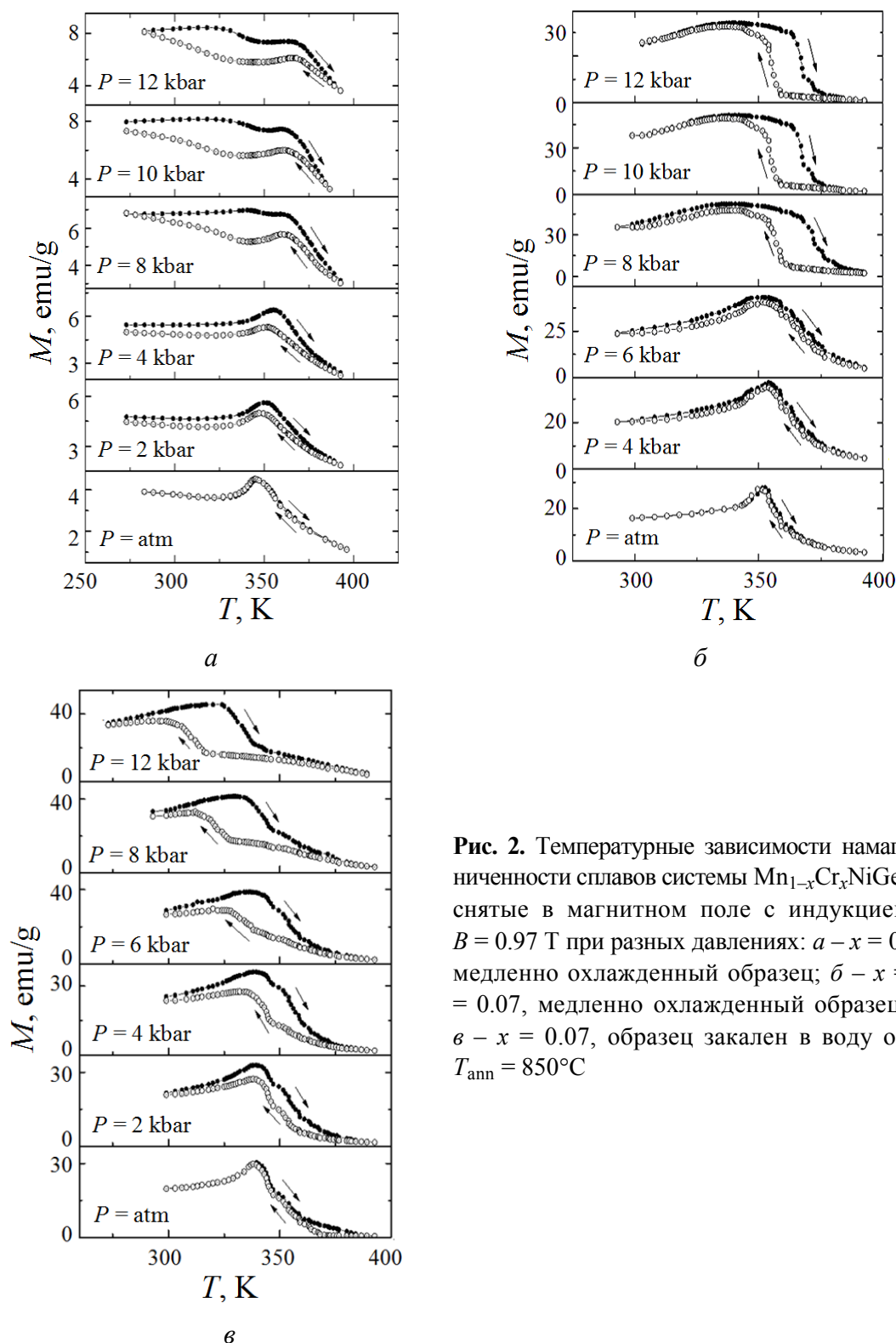


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности сплавов системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$, снятые в магнитном поле с индукцией $B = 0.97$ Т при разных давлениях: *a* – $x = 0$, медленно охлажденный образец; *б* – $x = 0.07$, медленно охлажденный образец; *в* – $x = 0.07$, образец закален в воду от $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$

При $x = 0.11$ и больше (исследован диапазон $0.11 < x < 0.25$) происходит совмещение указанных переходов сначала в закаленных, а затем и в медленно охлажденных образцах [2–5]. Для определения положения на P – T -диаграммах линий, соответствующих магнитным и магнитоструктурным фазовым пе-

реходам, снимали температурные зависимости намагниченности при разных давлениях. Кроме того, с целью идентификации возникающих магнитоупорядоченных состояний строили кривые намагничивания при фиксированных температурах. Эксперименты проводили в магнитных полях $B < 1$ Т с помощью маятниковых магнитных весов типа Доменикали с подвешенным к концу маятника немагнитным контейнером высокого давления. Результаты представлены на рис. 2, 3, 6, 7.

Рентгеноструктурную аттестацию образцов и изучение динамики структурно-фазовых превращений в диапазоне температур $100 < T < 400$ К проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения и модернизированной низкотемпературной рентгеновской камеры КРН-190.

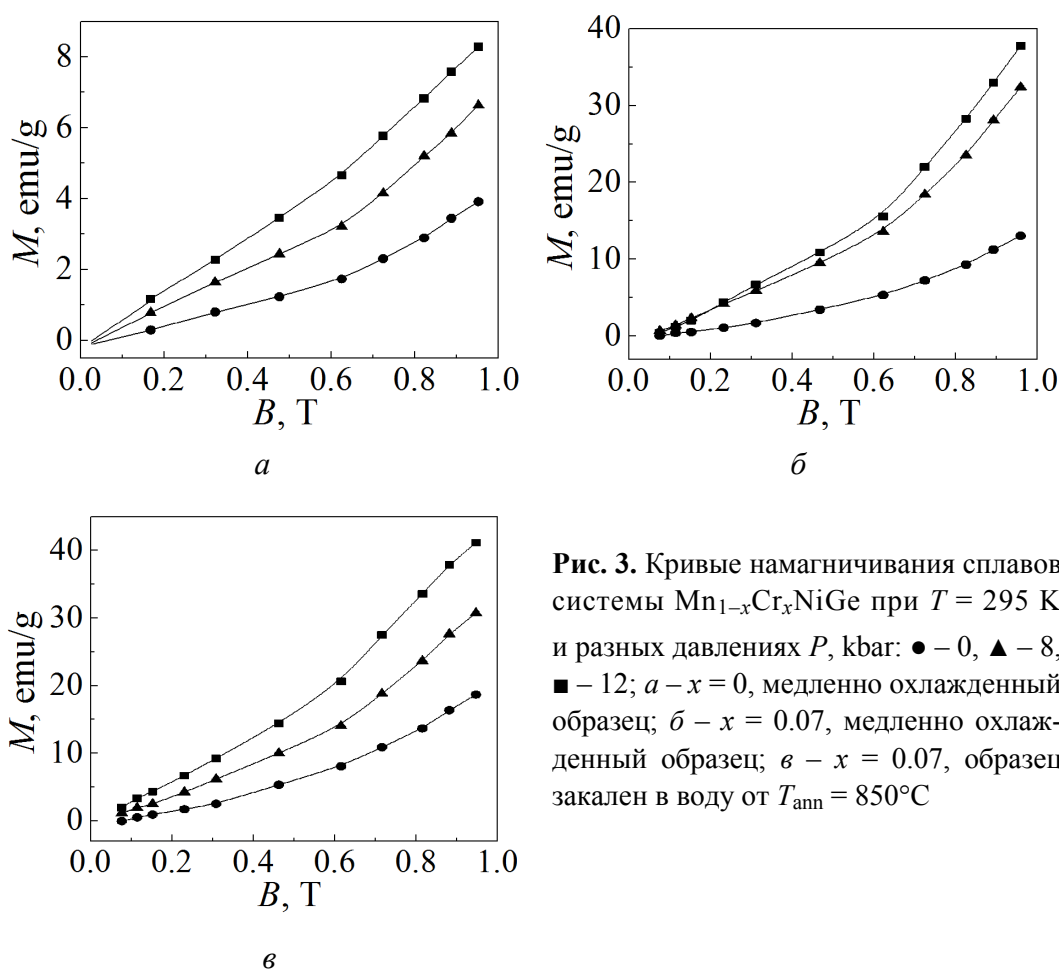


Рис. 3. Кривые намагничивания сплавов системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ при $T = 295$ К и разных давлениях P , kbar: \bullet – 0, \blacktriangle – 8, \blacksquare – 12; *a* – $x = 0$, медленно охлажденный образец; *б* – $x = 0.07$, медленно охлажденный образец; *в* – $x = 0.07$, образец закален в воду от $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$

Как видно из рис. 2, *a*, для прямого и обратного температурного хода намагниченности температуры Нееля, соответствующие пикам на зависимостях $M(T)$, практически совпадают во всем исследованном интервале давлений. С другой стороны, для $x = 0.07$ с ростом давления возникает широкий температурный гистерезис перехода из магнитоупорядоченного в РМ-состояние, что свидетельствует о совмещении магнитного и структурного переходов (рис. 2, *б, в*). Наличие критических полей на кривых намагничивания, снятых

при комнатной температуре (рис. 3), указывает на то, что во всех случаях в отсутствие магнитного поля имеет место гелимагнитное упорядочение, причем при $x = 0.07$ НМ-мода «мягкая» и легко намагничивается небольшим магнитным полем.

Поэтому магнитное состояние, которое реализуется в измерительном поле (с максимальной индукцией $B = 0.97$ Т), в сплавах с $x = 0.07$ мы обозначили как суперпозицию НМ- и FM-состояний. Полученные в итоге фазовые P – T -диаграммы показаны на рис. 4 и 5, причем P – T -диаграмма быстро охлажденного сплава MnNiGe взята из работы [6]. Это вносит некоторую некорректность в наши рассуждения ввиду отмеченного выше разброса параметров мартенситного перехода у разных авторов, связанного с различиями в методиках синтеза образцов (корректный подход должен включать приготовление медленно и быстро охлажденных образцов из одной партии гомогенизированных слитков). На рис. 4 и 5 штриховыми линиями обозначены гипотетические зависимости температур структурных T_{st} и магнитоструктурных T_{mst} превращений от давления. Эти границы фаз построены исходя из имеющихся в литературе данных относительно концентрационных и барических зависимостей T_{st} и T_{mst} в сплавах системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ [2,4,6].

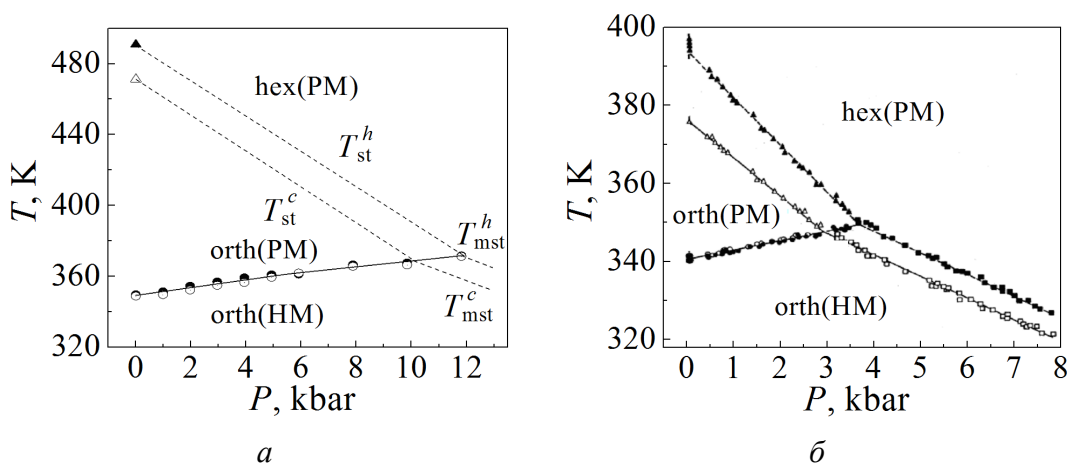


Рис. 4. Фазовые P – T -диаграммы образцов сплава MnNiGe, медленно охлажденного (а) и быстро охлажденного от $T = 300^\circ\text{C}$ (б) [6]. Темные и светлые символы означают соответственно нагрев и охлаждение образца в процессе структурного (\blacktriangle , \triangle), магнитного (\bullet , \circ) и магнитоструктурного (\blacksquare , \square) переходов, характеризуемых температурами T_{st} , T_m и T_{mst}

Сравнивая P – T -диаграммы медленно и быстро охлажденных образцов сплава MnNiGe (рис. 4), можно сделать вывод, что интегральный эффект влияния быстрого охлаждения на магнитоструктурные свойства сплава в основном аналогичен действию давления и сводится к смещению оси ординат на P – T -диаграмме медленно охлажденного сплава в сторону увеличения давления примерно на 7 kbar. Этот вывод подтверждается также сравнением P – T -диаграмм медленно и быстро охлажденных образцов $Mn_{0.93}Cr_{0.07}NiGe$

(рис. 5), причем смещение оси ординат в данном случае меньше (около 3 kbar), что, вероятно, связано с влиянием легирования, в частности с уменьшением параметров кристаллической решетки MnNiGe при замещении атомов Mn атомами Cr [2].

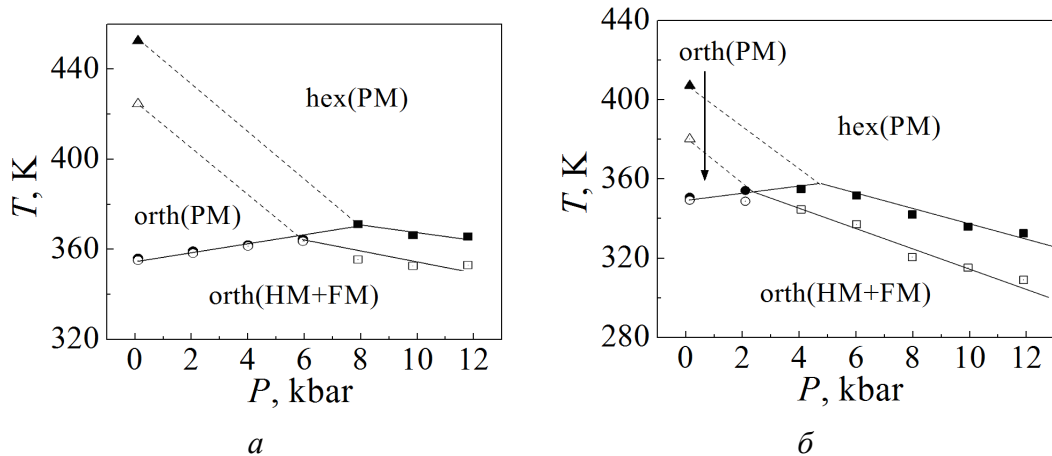


Рис. 5. Фазовые P – T -диаграммы образцов сплава Mn_{0.93}Cr_{0.07}NiGe, медленно охлажденного (*а*) и закаленного в воду от $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$ (*б*). Обозначения те же, что на рис. 4

Следует отметить, что сжатие решетки MnNiGe является критически важным моментом для возникновения FM-упорядочения и реализации гигантского МКЭ [7]. Однако различные способы осуществления такого сжатия имеют свои особенности влияния на физические характеристики данного сплава, в частности на параметры интересующего нас магнитоструктурного перехода порядок–беспорядок, определяющие функциональные возможности материала. Наглядно это можно продемонстрировать на примере сплава Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe, позиционируемого как тестовый материал в системе Mn_{1-x}Cr_xNiGe ($x < 0.25$), для которого уже закалка в воду от температуры гомогенизирующего отжига приводит к совмещению структурного и магнитного переходов [3–5].

Из рис. 1 видно, что температура структурного перехода у медленно охлажденного образца Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe в сравнении с нелегированным MnNiGe понизилась примерно на 80 K, приблизившись к температуре магнитного перехода, на которую легирование хромом практически не оказывает влияния. Тем не менее магнитный и структурный переходы остаются четко разделенными по температуре, причем магнитный переход является по-прежнему изоструктурным безгистерезисным переходом 2-го рода. С другой стороны, образец, закаленный в воду от $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$, демонстрирует совмещение указанных переходов, причем результирующее магнитоструктурное превращение имеет все признаки перехода 1-го рода [3–5]. К подобному результату приводит также воздействие давления на медленно охлажденный образец сплава Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe и другие сплавы на основе MnNiGe с разделенными по температуре магнитным и структурным фазовыми переходами и подхо-

дящим легированием, обеспечивающим стабилизацию ферромагнитного состояния (например, сплавы системы $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$ [8]).

Трансформацию характера магнитного перехода в $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ под действием давления наглядно демонстрирует рис. 6. Как видно, при наложении давления имеет место резкое изменение характера перехода РМ \leftrightarrow FM от изоструктурного 2-го рода до магнитоструктурного 1-го рода благодаря, в основном, существенному понижению при сжатии решетки T_{st} вплоть до ее совмещения с температурой магнитного упорядочения.

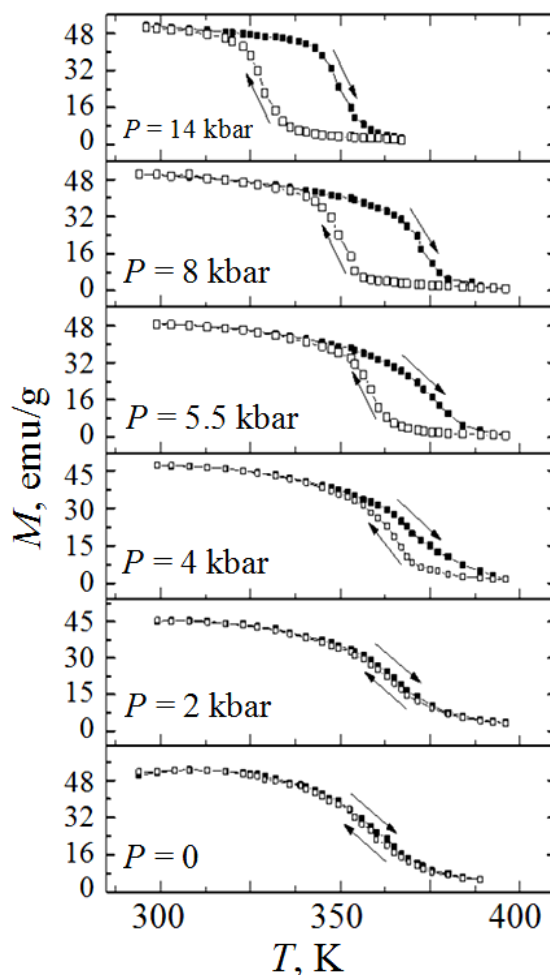


Рис. 6. Температурные зависимости намагниченности сплава $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ в поле $B = 0.97$ Т при разных давлениях

На рис. 7 дано сравнение магнитоструктурных переходов РМ \leftrightarrow FM, реализующихся в медленно охлажденном сплаве $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ под давлением и при быстром охлаждении этого сплава от температуры гомогенизирующего отжига. Как видно, имеет место существенно больший температурный гистерезис и большее размытие перехода в первом случае, что должно сказываться на функциональных характеристиках материала.

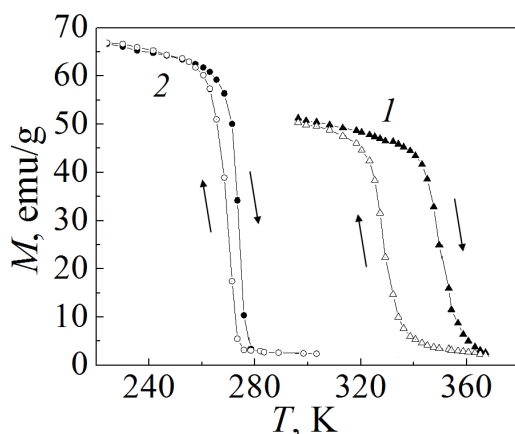


Рис. 7. Сравнение влияния термической предыстории и внешнего давления на магнитоструктурный переход порядок–беспорядок в сплаве $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$. Зависимости $M(T)$ измерены в магнитном поле $B = 0.97$ Т: 1 – медленно охлажденный образец, $P = 14$ kbar; 2 – образец закален в воду от $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$, $P = 0$

Исходя из температурных зависимостей намагниченности, снятых в магнитном поле $B = 0.97$ Т при разных давлениях, построена фазовая P – T -диаграмма медленно охлажденного сплава $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ (рис. 8,а). Видно, что основными барическими особенностями магнитных превращений в данном материале, как и в сплавах $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ с $x < 0.11$ (см. рис. 4, 5), являются немонотонная зависимость температуры перехода $\text{PM} \leftrightarrow \text{FM}$ от давления и изменение характера этого перехода с ростом P . Для переходов, реализующихся при нагреве образца, имеем $dT_c/dP \approx 3$ К/kbar в диапазоне $0 < P < 6$ kbar и $dT_c/dP \approx -3.8$ К/kbar при $6 < P < 14$ kbar. Для обратных переходов, соответствующих охлаждению образца, $dT_c/dP \approx 1$ К/kbar в диапазоне $0 < P < 3.5$ kbar и $dT_c/dP \approx -4$ К/kbar при $3.5 < P < 14$ kbar. Приведенные значения барических скоростей изменения температуры магнитных превращений близки к таковым для других сплавов изучаемой системы. Плавный рост величины температурного гистерезиса слева от максимума зависимости $T_c(P)$ является следствием размытости фазовых переходов.

Фазовая P – T -диаграмма образца $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$, закаленного в воду от $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$, показана на рис. 8,б (взята из работы [4]). В этом случае, как

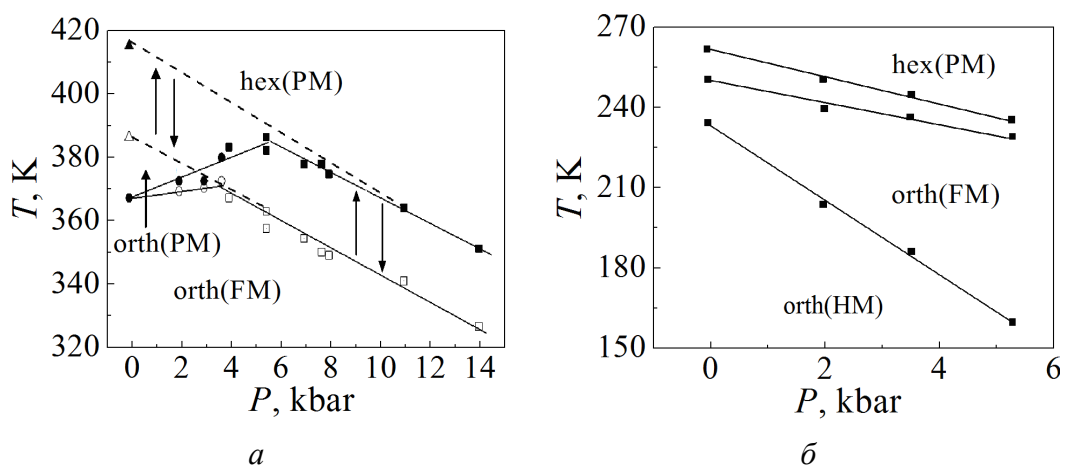


Рис. 8. Фазовые P – T -диаграммы сплава $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$, медленно охлажденного (а) и закаленного в воду от $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$ [4] (б). Обозначения те же, что на рис. 4

видим, зависимости $T_c(P)$ являются монотонно нисходящими ($dT_c/dP = -5.2$ K/kbar и -4 K/kbar соответственно при нагреве и охлаждении образца в процессе измерения), причем магнитоструктурный переход 1-го рода $FM \leftrightarrow PM$ имеет место уже при $P = 0$. Температурный гистерезис при этом $\Delta T_c \approx 11$ K и уменьшается с ростом давления.

Заметим, что согласно данным нейтронографии при атмосферном давлении в отсутствие магнитного поля в сплаве $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ во всем температурном интервале существования магнитоупрядоченного состояния реализуется магнитная структура типа «простая спираль» [9]. Однако, как и в случае с $Mn_{0.93}Cr_{0.07}NiGe$, гелимагнитная мода является «мягкой» и легко намагничивается небольшим магнитным полем. Поэтому магнитная фаза, обозначенная на рис. 8,а как FM, скорее всего является суперпозицией НМ- и FM-состояний.

Сравнительная оценка влияния давления и быстрого охлаждения образцов на магнитокалорические характеристики сплава $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ представлена на рис. 9. Температурный ход скачка энтропии при намагничивании образца в окрестности фазового перехода $FM \leftrightarrow PM$ определяли стандартным образом с использованием соотношения Максвелла, причем серию изотермических кривых намагничивания в случае измерений под давлением получали при соответствующей обработке серии температурных зависимостей намагниченности, снятых в разных магнитных полях B от 0.1 до 1 Т с шагом 0.1 Т.

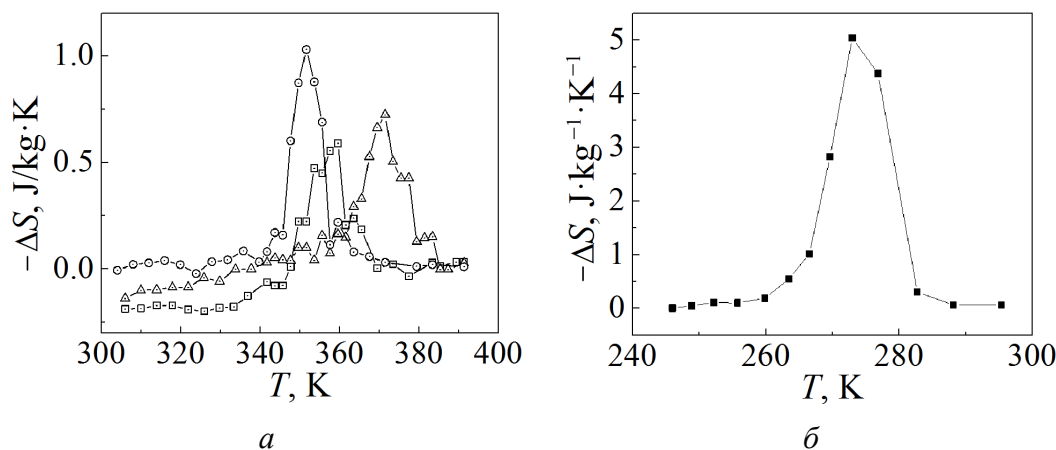


Рис. 9. Сравнение температурных зависимостей скачков энтропии в процессе изотермического намагничивания сплава $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ в магнитном поле $\Delta B = 0-1$ Т при разных условиях получения и измерения образцов: а – медленно охлажденный образец, P , kbar: \square – 0, \triangle – 8, \circ – 14; б – образец закален в воду от $T_{ann} = 850^\circ\text{C}$, $P = 0$

Как видно из рис. 9,а, наложение давления ожидаемо увеличивает скачок энтропии ввиду изменения характера перехода $FM \leftrightarrow PM$. Однако этот скачок остается существенно меньшим, чем у закаленного образца (рис. 9,б). Это связано с различиями в реализации интересующих нас магнитоструктурных переходов, в частности с различиями в изменении намагниченности при наложении магнитного поля, в размытии фазовых переходов, во вкладе

структурной составляющей в скачок энтропии при намагничивании сплавов в области магнитоструктурных превращений и др. Более подробно роль различных вкладов в магнитокалорический эффект, сопровождающий индуцированные магнитным полем магнитоструктурные превращения в сплавах системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$, рассмотрена теоретически в работе [10].

Таким образом, приведенные результаты демонстрируют наличие сходства между влиянием внешнего давления и быстрого охлаждения на магнитоструктурные характеристики сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$. Это связано со сжатием кристаллической решетки в обоих случаях и проявляется в схожести фазовых диаграмм, построенных в координатах давление–температура, что может быть полезно для качественного прогнозирования влияния температурной предыстории на магнитное и другое поведение указанных сплавов. Однако более корректное прогнозирование, необходимое для успешной оптимизации их служебных характеристик, по-прежнему требует всестороннего изучения воздействия различных факторов на магнитоструктурные и магнитокалорические свойства рассматриваемых сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант: 14-22-00279.

1. H. Fjellvag, A.F. Andresen, J. Magn. Magn. Mater. **50**, 291 (1985).
2. A. Szytula, S. Baran, T. Jaworska-Golab, M. Marzec, A. Deptuch, Yu. Tyvanchuk, B. Penc, A. Hoser, A. Sivachenko, V. Val'kov, V. Dyakonov, H. Szymczak, J. Alloys Comp. **726**, 978 (2017).
3. И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев, В.И. Митюк, Л.И. Медведева, Е.А. Дворников, Т.С. Сиваченко, ФТВД **23**, № 3, 15 (2013).
4. T. Jaworska-Golab, S. Baran, R. Duraj, M. Marzec, V. Dyakonov, A. Sivachenko, Yu. Tyvanchuk, H. Szymczak, A. Szytula, J. Magn. Magn. Mater. **385**, 1 (2015).
5. В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, В.Д. Запорожец, В.И. Каменев, В.И. Митюк, А.П. Сиваченко, В.В. Бурховецкий, в сб.: Труды XII Международного семинара «Магнитные фазовые переходы», Махачкала, Россия (2017), с. 73–76.
6. S. Anzai, K. Ozawa, Phys. Rev. **B18**, 2173 (1978).
7. А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, ФТВД **23**, № 3, 23 (2013).
8. J.S. Niziol, A. Zieba, R. Zach, M. Baj, L. Dmowski, J. Magn. Magn. Mater. **38**, 205 (1983).
9. B. Penc, A. Hoser, S. Baran, A. Szytula, Phase Transitions **91**, 118 (2018).
10. В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрис, А.В. Головчан, В.И. Митюк, ФТТ **60**, 1113 (2018).

*I.F. Griбанov, A.V. Golovchan, V.D. Zaporozhets, V.I. Kamenev,
L.D. Klischenko, V.V. Koledov, V.I. Mityuk, A.P. Sivachenko*

EFFECT OF THERMAL PRE-HISTORY ON THE BARIC FEATURES OF PHASE TRANSITIONS IN MAGNETOCALORIC $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$

Temperature and field dependences of the magnetization are measured in slowly and rapidly cooled alloys of the magnetocaloric system $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($0 < x < 0.11$) in the mag-

netic field up to 1 T under the pressure up to 14 kbar. The related P – T phase diagrams are plotted and analyzed. The effect of thermal pre-history on the phase transitions in the tested alloys is found. It is established that quick crossing of the point of martensitic phase transition between the hexagonal crystal structure of Ni_2In type and orthorhombic one of TiNiSi type in the course of cooling of the samples results in additional compression of the lattice as compared to slow cooling. It is shown that the P – T phase diagrams of quickly and rapidly cooled samples of the same composition differ mostly in a shift of the temperature axis towards an increase in pressure, in the first case. Some differences in realization of magnetostructural order-disorder transitions in slowly and rapidly cooled samples are revealed that substantially affect the operational characteristics.

Keywords: magnetic, structural and magnetostructural phase transitions, thermal pre-history, baric characteristics, magnetocaloric effect

Fig. 1. T – x phase diagram in slowly cooled alloys of $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ [2]

Fig. 2. Temperature dependences of magnetization in $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ that are registered in magnetic field of induction of $B = 0.97$ T under varied pressure: a – $x = 0$, slowly cooled sample; δ – $x = 0.07$, slowly cooled sample; ϵ – $x = 0.07$, water-quenched sample at $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$

Fig. 3. Magnetization curves of the $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ alloys at $T = 295$ K and varied pressure P , kbar: \bullet – 0, \blacktriangle – 8, \blacksquare – 12; a – $x = 0$, slowly cooled sample; δ – $x = 0.07$, slowly cooled sample; ϵ – $x = 0.07$, water-quenched sample at $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$

Fig. 4. P – T phase diagrams in the samples of MnNiGe , slowly-cooled one (a) and rapidly-cooled one from $T = 300^\circ\text{C}$ (δ) [6]. Dark and light symbols mark heating and cooling of the sample, respectively, in the course of structural (\blacktriangle , \triangle), magnetic (\bullet , \circ) and magnetostructural (\blacksquare , \square) transitions characterized by temperatures T_{st} , T_m and T_{mst}

Fig. 5. P – T phase diagrams in $\text{Mn}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{NiGe}$, slowly cooled one (a) and water-quenched one at $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$ (δ). The symbols are as in Fig. 4

Fig. 6. Temperature dependences of magnetization in $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ in the field of $B = 0.97$ T under varied pressure

Fig. 7. Comparison of the effect of thermal pre-history and external pressure on the magnetostructural order-disorder transition in $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$. $M(T)$ are measured in magnetic field $B = 0.97$ T: 1 – slowly-cooled sample, $P = 14$ kbar; 2 – water-quenched sample at $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$, $P = 0$

Fig. 8. P – T phase diagrams in $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$, slowly-cooled one (a) and water-quenched one at $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$ [4] (δ). The symbols are as in Fig. 4

Fig. 9. Comparison of temperature dependences of entropy jumps in the course of isothermal magnetization of the $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ alloy in magnetic field of $\Delta B = 0$ –1 T under varied conditions of sample production and measurements: a – slowly-cooled sample, P , kbar: \square – 0, \triangle – 8, \circ – 14; δ – water-quenched sample at $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$, $P = 0$

PACS: 73.40.Gk, 75.50.Ce, 85.30.Mn

Т.А. Хачатурова¹, А.Ю. Власенко²

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ТУННЕЛЬНЫХ КОНТАКТОВ С ФЕРРОМАГНИТНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 6 июля 2018 года

В рамках полуклассического приближения рассчитаны зависимости дифференциальной туннельной проводимости от напряжения смещения туннельных контактов ферромагнитный металл–изолятор–металл (FM–I–M). Показано, что при напряжении, соответствующем энергии Ферми зоны со спином вниз, имеется особенность, представляющая собой заметный излом на кривой дифференциальной проводимости. Нечетная часть дифференциальной проводимости, рассчитанная для симметричного прямоугольного барьера, отлична от нуля. Анализ показывает, что этот факт отражает асимметрию электронного строения металлического и ферромагнитного электродов.

Ключевые слова: дифференциальная проводимость, ферромагнитный электрод, энергия Ферми, барьерные характеристики

Введение

Необходимость детального изучения электронных свойств ферромагнитных металлов, играющих роль электродов в магниторезистивных контактах, вызвана интересом, который проявляется на протяжении последнего десятилетия к спин-зависимому туннелированию в таких контактах. К настоящему времени можно считать твердо установленным тот факт, что в контактах FM–I–M в туннельном процессе принимают участие две параболические d -зоны: со спином вверх и со спином вниз. Последняя имеет энергию Ферми всего лишь в несколько сотен милливольт. В результате первопринципных расчетов, выполненных в работах [1,2] для контактов Fe–Al₂O₃–Fe, были найдены значения энергий Ферми этих d -зон: $E_{F_2} = 0.35$ eV (зона со спином вниз) и $E_{F_1} = 2.25$ eV (зона со спином вверх).

Анализ, проведенный в работах [3,4], показал, что наличие на уровне Ферми малой группы носителей является необходимым условием для того, чтобы изучаемые структуры обладали отличным от нуля значением магнетосопротивления. Расчеты [3,4] подтверждают, что с ростом напряжения

смещения магнетосопротивление изучаемых туннельных структур должно убывать, что соответствует экспериментальным данным (см., напр., [5]).

Цель настоящей работы – продемонстрировать, что доказательство наличия на уровне Ферми малой электронной группы можно получить, проводя эксперименты в условиях высокого гидростатического сжатия, не выходя за рамки туннельного эксперимента.

Теоретическая модель

Рассмотрим туннелирование в системе ФМ–И–М. Следуя за автором работы [3], характер туннелирования считаем зеркальным (при таком туннелировании сохраняются как полная энергия туннелирующего электрона E , так и составляющая его квазиимпульса, параллельная плоскости туннельного перехода $k_{||}$).

Зависимость туннельной проводимости σ от напряжения смещения на переходе V обычно называют барьерной характеристикой, поскольку ее поведение полностью определяется параметрами потенциального барьера. Однако, как будет показано далее, в случае контактов ФМ–И–М последнее обстоятельство не выполняется, и, наряду с барьерными свойствами, зависимость $\sigma(V)$ отражает особенности электронной структуры ферромагнитных электродов.

Для того чтобы понять рассматриваемый эффект на качественном уровне, положим температуру T в расчетных формулах равной нулю. Считаем, что в металлическом электроде имеется одна вырожденная параболическая зона, энергия Ферми которой выше, чем у обеих зон ферромагнитного металла. Для определенности полагаем, что $E_F = 4$ eV, а эффективную массу электрона в такой зоне принимаем равной массе свободного электрона $m = m_0$. Вслед за авторами работ [2,3] считаем, что в ферромагнитном электроде в туннелировании участвуют две зоны: со спином вверх $E_{F_1} = 2.25$ eV и со спином вниз $E_{F_2} = 0.35$ eV. Для простоты полагаем эффективные массы в металлическом электроде m , в обеих зонах ферромагнитного электрода m_1 и m_2 , а также в диэлектрической прослойке m_d равными массе свободного электрона m_0 , т.е. $m = m_1 = m_2 = m_d = m_0$.

Исключим из рассмотрения процессы, приводящие к перевороту спина. Тогда можно считать, что туннелирование в контакте ФМ–И–М осуществляется в двух независимых каналах и общий туннельный ток представляет собой сумму двух слагаемых:

$$J(V) = J_1(V) + J_2(V), \quad (1)$$

где $J_1(V)$, $J_2(V)$ – туннельные токи, связанные с зонами соответственно со спином вверх и со спином вниз.

Считаем, что энергия Ферми металлического электрода E_F должна превышать энергии Ферми ферромагнитного электрода E_{F_1} , E_{F_2} . Учитывая это, запишем формулу тока для поляриности, при которой электроны из ферро-

магнетика туннелируют в металл, опуская постоянный коэффициент перед интегралом для тока $K_1 = \frac{2\pi me}{\hbar^3}$ (где m и e – соответственно масса и заряд свободного электрона, \hbar – постоянная Планка):

$$J_i(V) = \int_{E_{F_i}-eV}^{E_{F_i}} P(E_z, V) (E_{F_i} - E_z) dE_z + \int_0^{E_{F_i}-eV} eVP(E_z, V) dE_z, \quad eV < E_{F_i},$$

$$J_i(V) = \int_0^{E_{F_i}} P(E_z, V) (E_{F_i} - E_z) dE_z, \quad eV > E_{F_i},$$
(2)

где $P(E_z, V)$ – вероятность туннелирования, которая в полуклассическом приближении Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна имеет вид

$$P(E_z, V) = \exp\left(-2 \int_0^d k_z(z) dz\right).$$
(3)

Для противоположной полярности, при которой электроны туннелируют из металла в ферромагнитный электрод, формулы для тока представим в виде

$$J_i(V) = \int_{E_F-eV}^{E_F} P(E_z, V) (E_{F_i} - E_z) dE_z + \int_{E_F-E_{F_i}-eV}^{E_F-E_{F_i}} eVP(E_z, V) dE_z, \quad eV < E_F - E_{F_i},$$

$$J_i(V) = \int_{E_F-eV}^{E_F} P(E_z, V) (E_{F_i} - E_z) dE_z + \int_0^{E_F-eV} eVP(E_z, V) dE_z, \quad E_F - E_{F_i} < eV < E_F, \quad (4)$$

$$J_i(V) = \int_0^{E_F} P(E_z, V) (E_F - E_z) dE_z, \quad eV > E_F.$$

Опускаем постоянный коэффициент перед интегралом для тока $K_2 = \frac{4\pi me}{\hbar^3}$.

Дифференцируя (2) и (4) по напряжению смещения V , находим выражения для зависимости дифференциальной проводимости $\sigma(V) = dJ(V)/dV$ от напряжения смещения V на туннельном переходе:

$$\sigma_i(V) = \int_{E_{F_i}-eV}^{E_{F_i}} (E_{F_i} - E_z) \frac{\partial P}{\partial V} dE_z + e \int_0^{E_{F_i}-eV} \left[P(E_z, V) + V \frac{\partial P}{\partial V} \right] dE_z, \quad eV < E_{F_i},$$

$$\sigma_i(V) = \int_0^{E_{F_i}} (E_{F_i} - E_z) \frac{\partial P}{\partial V} dE_z, \quad eV > E_{F_i}.$$
(5)

Для обратной полярности имеем

$$\begin{aligned} \sigma_i(V) = & \int_{E_F - eV}^{E_F} (E_{F_i} - E_z) \frac{\partial P}{\partial V} dE_z + e \int_{(E_F - E_{F_i} - eV)\theta(E_F - E_{F_i} - eV)}^{E_F - eV} \left[P(E_z, V) + V \frac{\partial P}{\partial V} \right] dE_z + \\ & + eV^2 P(E_F - E_{F_i} - eV, V) \theta(E_F - E_{F_i} - eV), \quad E_F - E_{F_i} < eV < E_F, \\ \sigma_i(V) = & \int_0^{E_F} (E_F - E_z) \frac{\partial P}{\partial V} dE_z, \quad eV > E_F, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\theta(E_F - E_{F_i} - eV)$ – ступенчатая функция Хевисайда, равная нулю при отрицательных значениях аргумента и единице – при положительных. Аналитическое выражение для производной туннельной прозрачности трапециoidalного барьера приведено в работе [6].

Обсуждение полученных результатов

До настоящего времени считалось, что поведение туннельной проводимости $\sigma(V)$ (до напряжений, не превышающих 1 В, при высоте барьера в несколько электрон-вольт) полностью определяется свойствами и параметрами потенциального барьера. В работе [7] было обнаружено, что зависимость

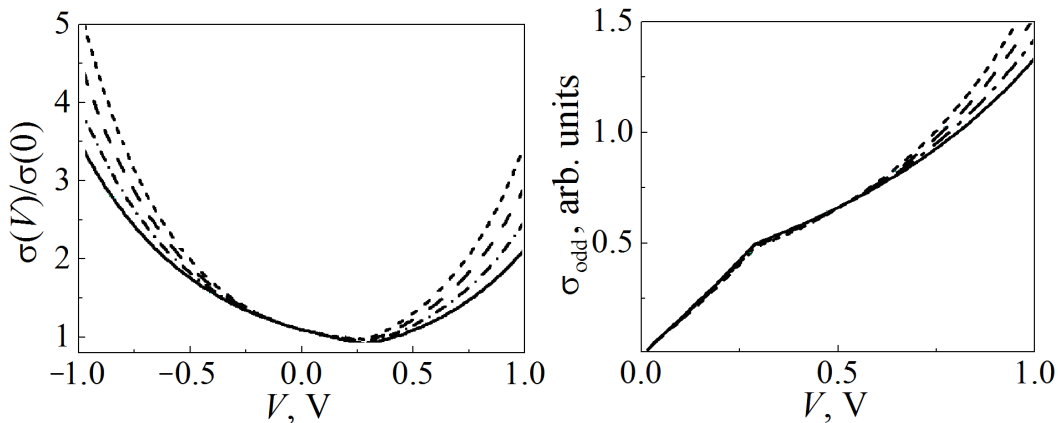


Рис. 1. Зависимость туннельной проводимости σ от напряжения смещения на переходе V для симметричного прямоугольного туннельного контакта FM–I–M с фиксированной высотой $\phi_L = \phi_R = 4$ эВ при различной толщине туннельного барьера d , Å: — 10, - - - 11, - - - 12, ···· – 13

Рис. 2. Нечетные части кривых дифференциальной туннельной проводимости (см. рис. 1) для прямоугольного туннельного контакта FM–I–M (обозначения те же, что на рис. 1)

дифференциальной проводимости от напряжения смещения для симметричного потенциального барьера имеет особенность. Полагая толщину потенциального барьера переменным параметром, получаем кривые проводимости, несимметричные относительно нуля напряжений (рис. 1). Исследование несимметричных по напряжению эффектов удобно проводить, используя так

называемую нечетную по напряжению часть дифференциальной туннельной проводимости (рис. 2):

$$\sigma_{\text{odd}}(V) = [\sigma(V) - \sigma(-V)]/2.$$

Согласно приближенной формуле (7) из работы [8]:

$$\frac{\sigma(V)}{\sigma(0)} = 1 - \left(\frac{A_0 \Delta \phi}{16 \phi^{-3/2}} \right) eV + \left(\frac{9}{128} \frac{A_0^2}{\phi} \right) (eV)^2$$

(где $\Delta \phi = \phi_2 - \phi_1$, $A_0 = 4(2m)^{1/2} d/3\hbar$ и $\sigma(0) = (3.16 \cdot 10^{10} \phi^{-1/2}/d) \exp(-1.25 d \phi^{-1/2})$) нечетная часть туннельной проводимости для контактов FM–I–M в случае прямоугольного барьера должна тождественно равняться нулю. Однако, как показано на рис. 2, для таких контактов нечетная часть $\sigma_{\text{odd}}(V)$ существенно отличается от нуля, и в области напряжений, не превышающих нескольких сотен милливольт, возрастает приблизительно по линейному закону. Для наглядности мы вычли указанный линейный фон из кривых, представленных на рис. 2, и получили ряд зависимостей (рис. 3), имеющих особенность типа «пик проводимости» при напряжении смещения $V_p = 0.35$ eV, которое в точности соответствует значению энергии Ферми зоны со спином вниз $V_{F_2} = 0.35$ eV.

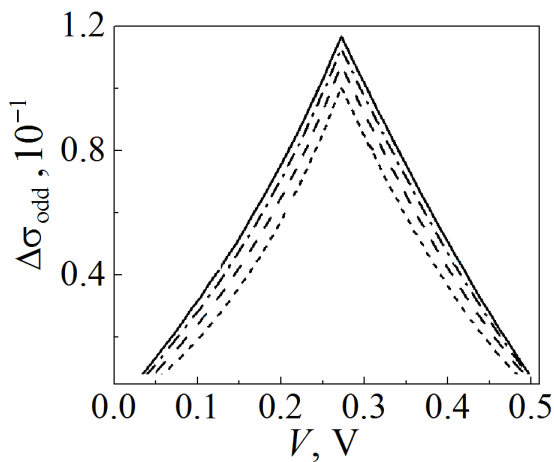


Рис. 3. Ожидаемое увеличение амплитуды особенности, соответствующей границе зоны со спином вниз ферромагнитного электрода под давлением (обозначения те же, что на рис. 1)

Выводы

На основе приведенных расчетов (рис. 1–3) можно сделать вывод, что поведение кривых $\sigma(V)$ для контактов FM–I–M отражает особенности электронного строения ферромагнитного электрода. Данное утверждение противоречит общепринятым положениям электронной туннельной спектроскопии о том, что в модели независимых электронов и параболических зон особенности плотности состояний не могут проявиться в туннельных характеристиках [9]. Действительно, плотности состояний электродов исследуемой туннельной структуры не входят в выражения для туннельного тока (2) и (4).

При малых напряжениях $eV \ll \phi$ прозрачность барьера $P(E_z, V)$ можно считать постоянной величиной и вынести ее за знак интегралов, которые будут представлять собой поток частиц, падающих на плоскость потенциального барьера. Как было показано в работах [10,11], ввиду зеркального характера туннелирования скорость изменения потока частиц из малой зоны в области напряжений от нуля до $eV = E_{F_i}$ линейно убывает до нуля, в то время как скорость изменения потока частиц из большой зоны в малую растет вплоть до $eV = E_F - E_{F_i}$. Это обстоятельство и приводит к отражению особенностей электронного зонного строения в туннельных характеристиках исследуемых контактов. В работе [12] показано, как наличие малой электронной группы в энергетическом спектре одного из электродов влияет на вольт-амперные характеристики туннельных гетероструктур.

Таким образом, проведенные нами расчеты туннельных характеристик контактов ФМ–И–М дают основание утверждать, что наличие малой зоны в электронном спектре ферромагнитного металла должно отчетливо проявляться в зависимости $\sigma(V)$ в виде пика проводимости при напряжении $V_p = E_{F_2} / e$. Рассматриваемый эффект чувствителен к толщине диэлектрической прослойки d , поэтому эксперименты при высоких давлениях могли бы дать убедительное доказательство того, что наблюдаемая на экспериментальной зависимости особенность в действительности отражает строение электронного спектра ферромагнитного электрода.

Вполне достижимые давления порядка 15–20 kbar при толщине барьера d в несколько нанометров способны уменьшить величину d на несколько процентов. Как показывают результаты расчетов (см. рис. 3), для двух близких значений d такого изменения толщины диэлектрического слоя достаточно для того, чтобы экспериментально зарегистрировать изменения в нечетной части проводимости и тем самым проверить предложенную теорию.

1. *W.H. Butler, X.-G. Zhang, T.C. Schulthess, M. MacLarren*, Phys. Rev. **B63**, 054416 (2001).
2. *A.H. Davis, J.M. MacLarren*, J. Appl. Phys. **87**, 5224 (2000).
3. *А.И. Хачатуров*, Письма в ЖЭТФ **82**, 728 (2005).
4. *А.И. Хачатуров*, ЖТФ **76**, 79 (2005).
5. *G. Feng, S. Dijken, T. Leo, D. Smith*, J. Appl. Phys. **105**, 03916 (2009).
6. *R.B. Floyd, D.G. Wamsley*, J. Phys. C: Solid State Physics **11**, 4601 (1978).
7. *Т.А. Хачатурова*, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 5 (11), 135 (2018).
8. *W.F. Brinkman, R.C. Dynes, J.M. Rowel*, J. Appl. Phys. **41**, 1915 (1970).
9. *W.A. Harrison*, Phys. Rev. **123**, 8 (1961).
10. *В.М. Свистунов, А.И. Хачатуров, М.А. Белоголовский, О.И. Черняк*, ФНТ **22**, 605 (1996).
11. *А.И. Хачатуров*, ФНТ **31**, 109 (2005).
12. *Т.А. Khachaturova*, Adv. Mater. Technol. № 3, 47 (2017).

T.A. Khachaturova, A.Yu. Vlasenko

PRESSURE EFFECT ON THE DIFFERENTIAL CONDUCTANCE OF TUNNEL JUNCTIONS WITH A FERROMAGNETIC ELECTRODE

In the framework of a semiclassical approximation, the dependences of the differential tunnel conductance versus the bias voltage of tunnel junctions of ferromagnetic metal-insulator-metal type (FM-I-M) have been calculated. It is shown that there is a singularity of the bias voltage corresponding to the Fermi energy of the spin-down band that is registered as a kink of the curve of differential conductance. The odd part of the differential conductance calculated for a symmetrical rectangular barrier differs from zero. The analysis has shown that this fact reflects the asymmetry in the electron structures of metal and ferromagnetic electrodes.

Keywords: differential tunnel conductance, ferromagnetic electrode, Fermi energy, barrier characteristics

Fig. 1. Bias voltage V dependence of tunnel conductance σ for a symmetrical rectangular tunnel junction FM-I-M characterized by fixed height $\varphi_L = \varphi_R = 4$ eV under varied thickness of the tunnel barrier d , Å: — 10, -·-·- 11, - - - 12, ···· 13

Fig. 2. Odd parts of the differential conductance (see Fig. 1) for a symmetrical rectangular tunnel junction FM-I-M (the symbols are the same as in Fig. 1)

Fig. 3. Expected increase in the magnitude of the kink associated with the boundary of the spin-down band of a ferromagnetic electrode under pressure (the symbols are the same as in Fig. 1)

PACS: 64.90.-i, 81.40.Vw, 82.80.Ch

С.А. Терехов¹, Л.В. Бережная¹, И.М. Макмак¹, Г.Г. Филимонов²

ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА МАГНЕТИЗМ МОЛЕКУЛЯРНОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 26 июня 2018 года

Исследована возможность управления магнитными свойствами молекулярноподобного соединения $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ (MnFe), содержащего два магнитных иона, высоким гидростатическим давлением. Проведены измерения температурной и магнитно-полевой зависимостей намагниченности под давлением до 11 kbar. Показано, что намагниченность соединения растет в окрестности магнитного упорядочения при неизменности температуры установления магнитного порядка. Исследовано увеличение магнитного момента для семейства цианидов переходных металлов. Наблюдаемый эффект объясняется переносом электронов с одного магнитного иона на другой и спиновым переходом. Показано, что изменение соотношения величин спинов до и после приложения давления является причиной увеличения и уменьшения намагниченности.

Ключевые слова: давление, спиновый переход, берлинская лазурь, магнитное упорядочение

Введение

Влияние давления на магнитное поведение материалов является важным фактором, который позволяет получать необходимые для их практического применения свойства [1–5]. Долгое время воздействие давления на магнетизм рассматривалось как влияние его на расстояние между магнитными ионами и соответственно на обменные взаимодействия, которые определяют температуру магнитного упорядочения и свойства материалов. В последнее время в результате интенсивного изучения явления спинового кроссовера [6] и благодаря установлению природы влияния давления на спиновый переход [7] существенно вырос интерес к исследованию воздействия давления на магнитные свойства материалов.

При изучении влияния давления на магнитное упорядочение берлинской лазури был обнаружен квантовый пьезомагнитный эффект [8–10]. Он заключается в изменении спинового состояния $3d$ -ионов, что приводит к изменению намагниченности и даже к исчезновению магнитного порядка без существенного изменения температуры магнитного упорядочения. В ука-

занных работах этот эффект проявляется лишь в уменьшении намагниченности и в исчезновении упорядочения в соединениях берлинской лазури. Было бы весьма интересно, особенно с прикладной точки зрения, получить эффект роста намагниченности под давлением в этих перспективных материалах.

Семейство биметаллических аналогов берлинской лазури имеет общую формулу $M_xA_y[B(CN)_6]_b \cdot nH_2O$ (М – щелочной катион; А, В – ионы переходных металлов) и представляет собой класс молекулярных материалов, которые обладают рядом свойств прикладного характера, такими как ионный обмен, ионное детектирование, электрохромизм, биосенсинг, электро- и фотокатализ и др. Большинство этих свойств обусловлено делокализацией электронов между позициями металлов при посредничестве мостикового цианидного аниона. Действительно, аналоги берлинской лазури являются соединениями со смешанной валентностью, которые демонстрируют относительно высокую электрическую проводимость через транспорт как ионов, так и электронов [9–16].

В настоящее время повышенное внимание уделяется магнетизму этих материалов, важным свойством которых является магнитное упорядочение. Они имеют ферри- и ферромагнитное упорядочение при температурах от гелиевых до превышающих комнатную. Магнитное поведение биметаллических цианидов можно объяснить, используя приближение локализованных орбиталей [17], что позволяет исследовать молекулярные соединения с высокотемпературным молекулярным магнетизмом [18,19].

Вторая генерация магнитных материалов, базирующихся на аналогах берлинской лазури, характеризуется присутствием комбинации электроактивности и переноса заряда с сильными магнитными взаимодействиями при посредничестве цианидного аниона. Исследования этих материалов были начаты в работах по фотоиндуцируемой намагниченности в цианиде кобальта и железа [20–25]. В дальнейшем было обнаружено обратное переключение намагниченности, или инверсия магнитного полюса, с помощью разнообразных физических и химических воздействий (видимого света [26,27], рентгеновских лучей [28], давления [8–10], температуры [29], степени сольватации [30,31]) и была установлена ключевая роль в них электронного переноса. К настоящему времени группа биметаллических цианидов широко изучена и является весьма удобной для исследования пьезомагнитного эффекта.

В данной работе представлены результаты изучения пьезомагнитного эффекта на примере исследования поведения биметаллического цианидного комплекса $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ под давлением. Изучено влияние давления на температурную зависимость намагниченности и магнитного поля на магнитный момент в упорядоченном состоянии при разных давлениях.

1. Материалы и методики исследования

Синтез исследуемого соединения и анализ его элементарного состава и структуры проведены методом порошковой рентгеновской дифракции в со-

ответствии с [24,25]. Методом электронной микроскопии установлено, что синтезированное вещество имеет формулу $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Магнитный момент MnFe при разных температурах измеряли на фоне-ровском магнитометре с криостатом, который имел рабочий диапазон температур 2–300 К. В камере гидростатического давления, изготовленной из закаленной бериллиевой бронзы, в качестве среды, передающей давление, использовали силиконовое масло, что позволяло создавать давления до 1500 МПа. Конструкция такой камеры описана ранее в [32]. Все измерения осуществляли в магнитном поле 1 Т. Вблизи температуры упорядочения повторно проводили измерения в поле 0.005 Т.

Порошковый образец цилиндрической формы имел диаметр 1 mm и длину 5–7 mm. Давление измеряли встроенным датчиком, изготовленным из олова высокой чистоты. С помощью констант Паскаля определяли наличие диамагнетизма в образце.

Измерения магнитного поля проводили при гелиевой температуре ($T = 4.2$ К), при которой исследуемое соединение находится в упорядоченном состоянии.

2. Результаты исследования

Результаты температурных измерений для MnFe при атмосферном и прикладываемых гидростатических давлениях представлены на рис. 1 в виде зависимостей молярной магнитной восприимчивости $\chi_m T$ от температуры T . В условиях атмосферного давления и критической температуры $T_{\text{cr}} \sim 8$ К кривые зависимости $\chi_m T(T)$ демонстрируют ферромагнитное упорядочение. При $P = 330$ МПа величина $\chi_m T$ практически не изменяется с изменением температуры, а при $P = 1050$ МПа наблюдается ее уменьшение уже при комнатной температуре.

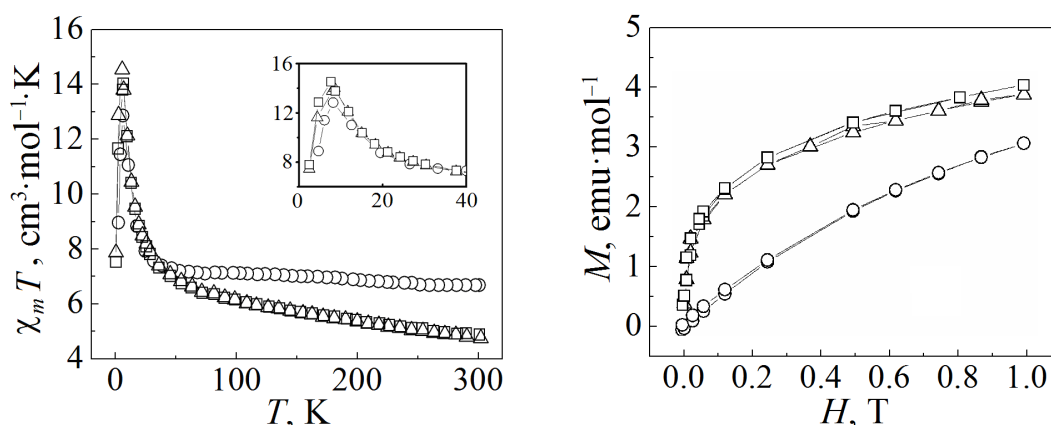


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi_m T$ для $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в магнитном поле 1 Т при разных давлениях P , МПа: \circ – 0.1, Δ – 330, \square – 1050

Рис. 2. Зависимость магнитного момента M соединения $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от напряженности магнитного поля H при температуре 4.2 К при разных давлениях P , МПа: \circ – 0.1, Δ – 330, \square – 1050

Результаты измерений в магнитном поле при температуре 4.2 К в условиях атмосферного и прикладываемых давлений показаны на рис. 2 как функция $M(H)$, где M – магнитный момент образца, H – напряженность прикладываемого магнитного поля.

С ростом напряженности магнитного поля при атмосферном давлении поведение магнитного момента MnFe демонстрирует ферромагнитное упорядочение. Очень малый гистерезис свидетельствует о слабой анизотропии в соединении. В противоположность CoFe [8] магнитный момент MnFe увеличивается с повышением давления до 330 МПа. Дальнейший рост давления существенно не увеличивает магнитный момент.

3. Обсуждение результатов

Для понимания наблюдаемого поведения MnFe под давлением нужно рассмотреть структуру и состав аналогов берлинской лазури. Синтез порошковых образцов является по существу реакцией замещения молекул воды гексаводных комплексов $[A^{2+}(H_2O)_6]^{2+}$ (где A – 3d-ионы) молекулами цианида $(CN)_6$.

В гранцентрированной кубической (fcc) структуре аналогов берлинской лазури стехиометрия требует, чтобы около 33% позиций $[Fe(CN)_6]$ были замещены вакансиями, где молекулы воды окружают другие 3d-ионы. На рис. 3,а показано замещение окружения А-металла четырьмя атомами азота от цианида и двумя атомами кислорода от воды.

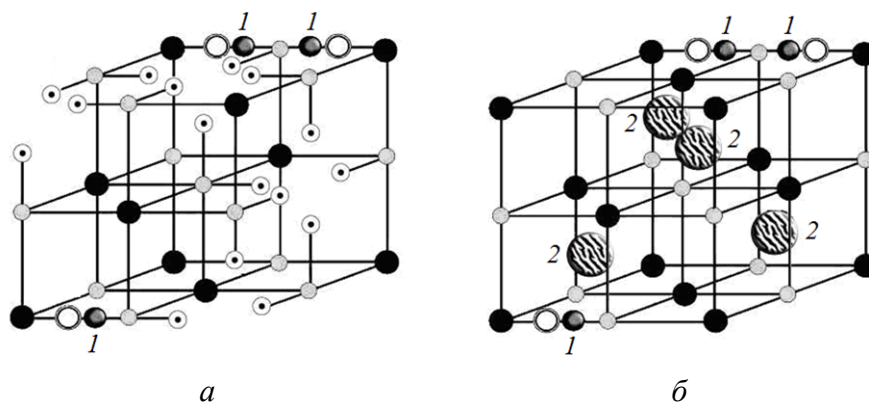
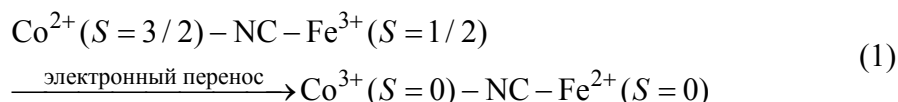


Рис. 3. Структуры биметаллических цианидных комплексов $M_xA_y[B(CN)_6]_{b-n} \cdot nH_2O$: а – при $x = 0$ и 33% стехиометричных вакансий, заполненных молекулами воды; б – при $x = 4$; \odot – H_2O , \circ – A , \bullet – B , \circ – C , 1 – N , 2 – M (Na, K, Rb, Cs)

При введении разных количеств катионов щелочных металлов M^+ в тетраэдрические позиции fcc-структуры усредненное окружение А-ионов изменяется до $A(NC)_6$ в укомплектованной структуре $M_4A_4[Fe(CN)_6]_4$ (рис. 3,б) [33,34]. Структуры комплексов берлинской лазури, показанные на рис. 3, отличаются содержанием нанокластеров А-комплексов с различным окружением от AN_4O_2 до $A(CN)_6$. Как известно [8], распределение комплексов

AN_nO_{6-n} не является случайным, и четко определить содержимое кластеров невозможно. Кроме того, количество ионов Mn превышает количество ионов Fe. Поэтому поведение аналогов берлинской лазури под давлением, в частности фазовый переход из кубической в тетрагональную фазу в соединениях типа MnFe [35], зависит от многих неизвестных переменных.

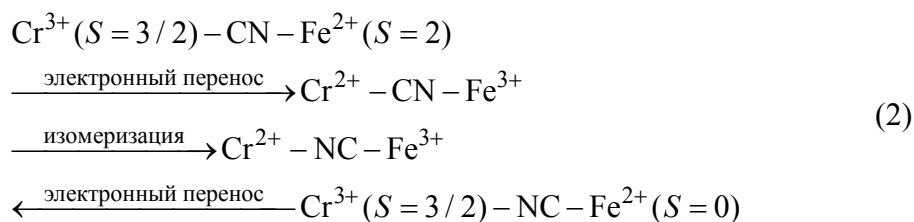
Как правило, рассматриваются два механизма квантового пьезомагнитного эффекта: 1) перенос электрона и спиновый переход, 2) изомеризация и спиновый переход. Первый объясняет влияние давления на намагниченность CoFe с различным количеством щелочного металла [8]. Перенос электронов от кобальта к железу и переход обоих ионов от высоко- к низкоспиновому состоянию происходит по схеме:



(где S – спин ионов).

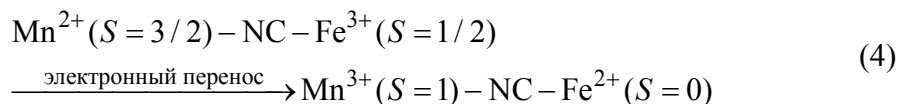
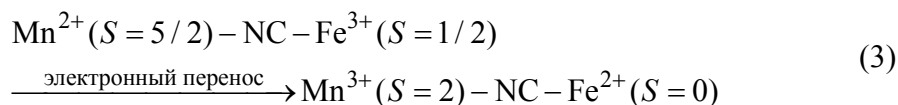
В результате этих превращений ионы Co и Fe становятся диамагнитными, и магнитное упорядочение исчезает. Парамагнитное поведение CoFe, которое наблюдается после исчезновения перехода, является результатом включения нанокластеров разных комплексов и избыточного количества ионов кобальта в соединении, которые не берут участия в зарядовом обмене и остаются в парамагнитном состоянии.

Второй механизм базируется на явлении изомеризации под давлением, когда звенья NC поворачиваются на 180° [9,10]. Этот механизм объясняет уменьшение намагниченности $K_{0.4}Fe_4[Cr(CN)_6]_{2.8} \cdot 16H_2O$ и спиновый переход под давлением. Поворот NC-звеньев и спиновый кроссовер ионов Cr и Fe происходят по схеме [10]:



Результатом изомеризации является уменьшение суммарного момента ионов железа и хрома и соответственно понижение намагниченности под давлением.

В случае MnFe можно рассматривать две схемы механизмов влияния давления:



В этих схемах при атмосферном давлении ионы Mn^{2+} находятся в высокоспиновом состоянии со спином $S = 5/2$ и в промежуточном с $S = 3/2$, а ионы Fe^{3+} – в низкоспиновом с $S = 1/2$. Под приложенным гидростатическим давлением электроны переносятся от Mn^{2+} к Fe^{3+} . В то же время в обеих схемах наблюдается переход высокий спин–низкий спин только для ионов Fe^{2+} .

Как было показано на рис. 1, при комнатной температуре магнитный момент MnFe под давлением меньше, чем его значение при атмосферном давлении, и при температуре выше комнатной давление индуцирует переход высокий спин–низкий спин. Однако при снижении температуры магнитный момент соединения под давлением растет вблизи температуры перехода и становится больше своего значения при атмосферном давлении. Увеличение магнитного момента может обуславливаться изменением разницы значений магнитных моментов двух ионов при спиновом переходе.

Рис. 4 демонстрирует зависимость обратной восприимчивости MnFe от температуры. При атмосферном давлении в температурном интервале 200–300 К наблюдаем поведение зависимости по закону Кюри–Вейса с $\Theta = -8.8$ К и $C = 7.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (где Θ – температура перехода Кюри, C – постоянная Кюри). С понижением температуры влияние ферромагнитного взаимодействия отмечается вплоть до упорядочения при 8 К. Подгонка при давлении 1050 МПа дает $\Theta = 51$ К и $C = 3.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, что означает появление ферромагнитного взаимодействия. Таким образом, под давлением имеет место изменение взаимодействий от антиферромагнитного к ферромагнитному. Это происходит потому, что после спинового перехода в соответствии со схемами (3), (4) магнитный момент железа становится равным нулю и осуществляется взаимодействие только между ионами марганца, которое является ферромагнитным.

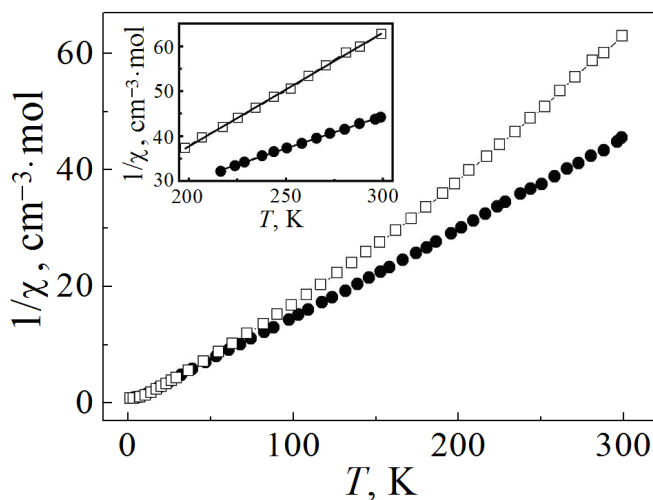


Рис. 4. Температурные зависимости обратной восприимчивости $1/\chi$ в соединении $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при разных давлениях P , МПа: ● – 0.1, □ – 1050. На вставке представлены эти зависимости в интервале температур 200–300 К, соответствующие закону Кюри–Вейса

Для определения спинового состояния марганца были рассчитаны постоянные Кюри для всех возможных состояний марганца и железа до и после приложения давления. Сравнение экспериментального значения $C = 7.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ с рассчитанными позволяет сделать вывод, что наилучшее совпадение при атмосферном давлении получается при состоянии $\text{Mn}^{2+}(S = 3/2) - \text{Fe}^{3+}(S = 1/2)$, которое дает величину $C = 6.98 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Сравнение экспериментального значения $C = 3.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ при давлении $P = 1050 \text{ МПа}$ с рассчитанными при всех возможных состояниях под давлением позволяет сделать вывод, что наилучшее совпадение имеет место при реализации состояния $\text{Mn}^{3+}(S = 1) - \text{Fe}^{2+}(S = 0)$ с рассчитанным значением $C = 3.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Эти расчеты показывают, что как до сдвливания образца, так и после ионы марганца находятся в промежуточном состоянии, но изменяется их валентность. Наличие промежуточного состояния марганца вполне совпадает с результатами работ [36,37].

Заключение

Поведение биметаллического комплекса $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ под давлением определяется квантовым пьезомагнитным эффектом, который заключается в росте магнитного момента и изменении типа магнитного упорядочения при повышении давления. Квантовый пьезомагнитный эффект в MnFe скорее всего происходит по схеме (4).

Сравнение поведения CoFe , MnFe и FeCr [9,10] под давлением обнаруживает разные пути преобразований, однако общим для них является наличие зарядового переноса и спинового перехода при квантовом пьезомагнитном эффекте. В отличие от CoFe и FeCr суммарный спин ионов Mn и Fe в соединении MnFe растет в окрестности магнитного упорядочения после зарядового переноса и спинового перехода. Это приводит к повышению намагниченности MnFe под давлением. В то же время переход Fe в низкоспиновое состояние вызывает изменение характера магнитного упорядочения от антиферромагнитного к ферромагнитному.

Наше исследование показывает, что квантовый пьезомагнитный эффект предоставляет новые возможности радикального изменения магнитных свойств веществ путем изменения температуры и внешнего давления и создания внутреннего давления химическим способом.

1. M. Baran, V.P. Dyakonov, L. Gladczuk, G. Levchenko, JMMM **140–144**, 1327 (1995).
2. M. Drillon, P. Pannissod, P. Rabu, J. Souletie, V. Ksenofontov, Ph. Gutlich, Phys. Rev. **B65**, 104404 (2002).
3. G. Levchenko, V.N. Varyukhin, L.V. Berezhnaya, V.F. Rusakov, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 166002 (2012).
4. A.A. Karyakin, Current Opinion in Electrochemistry **5** (1), 92 (2017).
5. Feng-Chen Zhou, Yan-Hui Sun, Jie-Qiong Li, Jun-Min Nan, Applied Surface Science **444**, 650 (2018).

6. P. Gütllich, Eur. J. Inorg. Chem. **2013**, 581 (2013).
7. G. Levchenko, A.V. Khristov, V.N. Varyukhin, Citation: Low Temperature Physics **40**, 571 (2014).
8. V. Ksenofontov, G. Levchenko, S. Reiman, P. Gutlich, A. Bleuzen, V. Escax, M. Verdaguer, Phys. Rev. **B68**, 024415 (2003).
9. E. Coronado, M.C. Gimenez-Lopez, G. Levchenko, F.M. Romero, V. Garcia-Baonza, A. Milner, M. Paz-Pasternak, J. Am. Chem. Soc. **127**, 4580 (2005).
10. E. Coronado, M.C. Gimenez-Lopez, T. Korzeniak, G. Levchenko, F.M. Romero, A. Segura, J. Am. Chem. Soc. **130**, 15519 (2008).
11. K. Itaya, I. Uchida, V.D. Neff, Acc. Chem. Res. **19**, 162 (1986).
12. N.R. De Tacconi, K. Rajeshwar, R.O. Lezna, Chem. Mater. **15**, 3046 (2003).
13. F. Ricci, G. Palleschi, Biosensors and Bioelectronics **21**, 389 (2005).
14. R. Mortimer, Chem. Soc. Rev. **26**, 147 (1997).
15. S.S. Kaye, J.R. Long, Chemical Communications **43**, 4486 (2007).
16. Xiaofei Bie, Kei Kubota, Tomooki Hosaka, Kuniko Chihara, Shinichi Komaba, Journal of Power Sources **378**, 322 (2018).
17. M. Verdaguer, Polyhedron **20**, 1115 (2001).
18. S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, Nature **378**, 701 (1995).
19. R. Garde, F. Villain, M. Verdaguer, J. Am. Chem. Soc. **124**, 10531 (2002).
20. O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, Science **272**, 704 (1996).
21. O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, Inorg. Chem. **38**, 4405 (1999).
22. N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, Inorg. Chem. **41**, 678 (2002).
23. A. Bleuzen, C. Lomench, V. Escax, F. Villain, F. Varret, J. Am. Chem. Soc. **122**, 6648 (2000).
24. Ch. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M.-A. Arrio, C. Saintavit, C. Lomench, V. Escax, F. Baudet, E. Dartyge, J.-J. Gallet, M. Verdaguer, J. Am. Chem. Soc. **122**, 6653 (2000).
25. V. Escax, A. Bleuzen, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Goujon, F. Varret, M. Verdaguer, J. Am. Chem. Soc. **123**, 12536 (2001).
26. A. Goujon, O. Roubeau, F. Varret, A. Dolbecq, A. Bleuzen, M. Verdaguer, Eur. Phys. J. **B14**, 115 (2000).
27. H. Tokoro, T. Matsuda, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, J. Appl. Phys. **97**, 508 (2005).
28. S. Margadonna, K. Prassides, A.N. Fitch, Angewandte Chemie International Edition **43**, 6316 (2004).
29. S. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Hashimoto, Coordination Chemistry Reviews **249**, 1830 (2005).
30. Y. Sato, S. Ohkoshi, K. Arai, M. Tozawa, K. Hashimoto, J. Am. Chem. Soc. **125**, 14590 (2003).
31. S. Ohkoshi, K. Arai, Y. Sato, K. Hashimoto, Nature Materials **3**, 857 (2004).
32. M. Baran, V. Dyakonov, L. Gładczuk, G. Levchenko, S. Piechota, H. Szymczak, Physica **C241**, 383 (1995).
33. O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, J. Electrochem. Soc. **144**, L11 (1997).
34. O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. **B101**, 3903 (1997).
35. S. Bonhommeau, N. Pontius, S. Cobo, L. Salmon, Frank M.F. de Groot, G. Molnár, A. Bousseksou, H.A. Dürr, W. Eberhardt, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 5882 (2008).

36. S. Ohkoshi, H. Tokoro, M. Utsunomiya, M. Mizuno, M. Abe, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. **B106**, 2423 (2002).
37. G.G. Levchenko, L.V. Berezhnaya, G.G. Filimonov, Wei Han, J. Phys. Chem. **B122**, 6846 (2018).

S.A. Terekhov, L.V. Berezhnaya, I.M. Makmak, G.G. Filimonov

PRESSURE EFFECT OF ON THE MAGNETISM OF MOLECULE-LIKE COMPOUNDS

We have studied a possibility of modification of the magnetic properties of a Prussian blue analogue $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ that contains two magnetic ions, with using high hydrostatic pressure. The temperature and magnetic-field dependence of magnetization are measured under pressure up to 11 kbar. It is shown that the magnetization of the compound is increased. At the same time, the temperature of the magnetic ordering stays stable. An increase of the magnetic moment in the family of cyanides of transition metals is tested. The observed behavior is explained on the base of a charge transfer between two magnetic ions and a spin transition. It is demonstrated that a change of the ratio of the spin values before and after pressure application causes an increase or a decrease in magnetization.

Keywords: pressure, spin transition, Prussian blue, magnetic ordering

Fig. 1. Temperature dependence of magnetic susceptibility $\chi_m T$ in $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ in magnetic field of 1 T under varied pressure P , MPa: \circ – 0.1, Δ – 330, \square – 1050

Fig. 2. Magnetic field dependence of magnetization $M(H)$ in $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ at the temperature of 4.2 K under varied pressure P , MPa: \circ – 0.1, Δ – 330, \square – 1050

Fig. 3. Structures of bimetallic cyanide complexes $M_xA_y[B(CN)_6]_{b-n} \cdot H_2O$: a – at $x = 0$ and 33% of stoichiometric vacancies filled with water molecules; δ – at $x = 4$; \odot – H_2O , \circ – A, \bullet – B, \circ – C, $?$ – N, $?$ – M (Na, K, Rb, Cs)

Fig. 4. Temperature dependences of the reverse susceptibility $1/\chi$ in $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ under varied pressure P , MPa: \bullet – 0.1, \square – 1050. The inset demonstrates these dependences within the temperature range of 200–300 K that correspond to Curie–Weiss law

PACS: 62.20.F, 91.10.Kg

Г.П. Стариков, Я.В. Шажко, О.Г. Худолей, А.В. Кравченко

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ И ГАЗОНОСНОСТИ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ

Институт физики горных процессов

Статья поступила в редакцию 11 июня 2018 года

Описан новый подход для определения давления и количества метана в угольном пласте, основанный на использовании расчетных формул, учитывающих кинетику десорбции метана из угольных фракций, что существенно упрощает оценку газоносности угольного пласта в шахтных условиях.

Ключевые слова: метан, газоносность, десорбция, эффективная диффузия, массоперенос

Для повышения безопасности условий отработки высокогазоносных и выбросоопасных пластов необходим постоянный мониторинг фазового состояния и количества метана в призабойной части угольного массива. Одним из возможных направлений решения этой проблемы является разработка экспресс-методов и технических средств для определения давления и газоносности угля непосредственно в пластовых горных выработках.

В Институте физики горных процессов разработан прибор [1], позволяющий непосредственно в шахтных условиях измерять давление и количество метана, вышедшего из угольных проб, выбуренных из пласта и помещенных в герметичную накопительную кювету. При этом для определения метаносности угольного пласта в месте извлечения проб необходимо проведение предварительных лабораторных исследований, связанных с созданием десорбционного паспорта конкретного угольного пласта, требующего высокоточных средств измерения [2].

В работах [3,4] было изучено истечение метана из угля в замкнутый резервуар в условиях совместного протекания фильтрации и диффузии в предположении, что метан в угольном веществе находится в двух состояниях: 1) свободном газообразном – в фильтрационном объеме угля в порах и трещинах, сообщающихся с внешней поверхностью угольного пласта; 2) сорбированном – в микроблоках угольного вещества [5]. Внутренняя структура микроблоков имеет систему закрытых пор (не сообщающихся с каналами фильтрационного объема). На поверхности этих пор метан находится в газообразном и адсорбированном состояниях.

Если отторгнутые от массива фракции угля (гранулы) поместить в накопительную камеру, то оставшийся в них газ устремляется в не занятый углем объем камеры $V_{acc.ch}$. При этом давление внутри гранулы снижается, и начинается процесс диффузионного массопереноса сорбированного метана из микроблоков в фильтрационный объем. Происходит фильтрация газа с одновременной подпиткой фильтрационного объема метаном из закрытых пор микроблоков. Истечение метана из этих фракций продолжается до тех пор, пока не сравняются величины его давления в резервуаре и в трещиновато-пористой системе угля.

В представленной на рис. 1 модели фракции угля и микроблоков показаны шарообразными гранулами радиусами соответственно R_{fr} и R_m . Длительность процесса массопереноса метана из угля условно включает время фильтрации $t_f = R_{fr}^2 / D_f$ (D_f – коэффициент фильтрации) и время диффузии газа из микроблока в фильтрационный объем $t_d = R_m^2 / D_d$ (D_d – коэффициент диффузии).

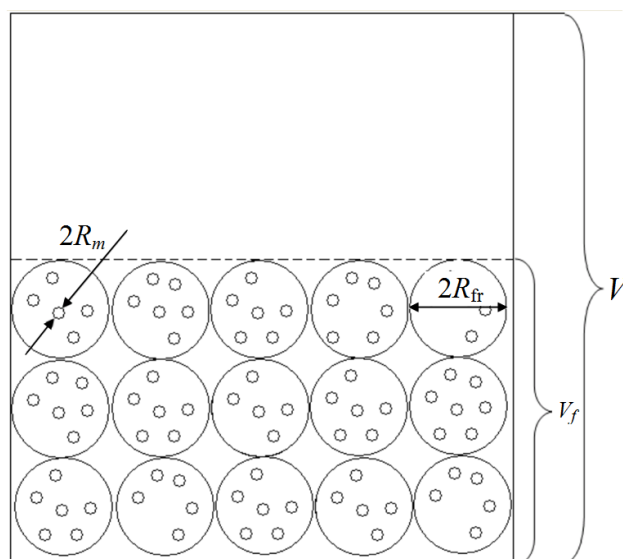


Рис. 1. Схематическое изображение угольного вещества, находящегося в замкнутом объеме

Для репрезентативных значений параметров фильтрации и диффузии $D_f \sim 10^{-7}$ м/с, $D_d \sim 10^{-15}$ м/с, $R_m \sim 10^{-6}$ м и $R_{fr} \sim 10^{-3}$ м время фильтрации составит десятки секунд, а время диффузии – несколько десятков минут, т.е. фильтрация идет значительно быстрее диффузии ($t_f \gg t_d$). Изменение плотности метана ρ в порах угля к моменту времени t можно определить по формуле [3]:

$$\rho_0 - \rho(t) = \frac{\rho_0 \sqrt{D_f t}}{R_{fr} \sqrt{\gamma}}. \quad (1)$$

Здесь ρ_0 – исходная плотность метана, связанная с пластовым давлением P_b уравнением состояния идеального газа $P_b = \rho_0 T$, T – абсолютная температура в энергетических единицах; $\gamma = \gamma_0 + v(1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma_p + \frac{\gamma_{cl}}{v} \right)$ – полная пористость угля, где γ_0 , γ_{cl} – соответственно открытая и закрытая пористость, v – растворимость метана в угольном веществе.

Согласно уравнению (1) выход метана из гранул угля происходит по корневому закону, который сменяется экспоненциальным приближением к равновесию в момент t , когда $\frac{D_f t}{R_{fr} \sqrt{\gamma}}$ становится величиной порядка единицы, т.е.

$$t = \frac{R_m^2 \gamma}{D_f}. \quad (2)$$

Поскольку метан находится только в порах, количество q метана, вышедшего из угля, пропорционально пористости γ и суммарному объему гранул V_m :

$$q_t = \gamma V_{acc.ch} \frac{\rho_0 \sqrt{D_f t}}{R_{fr} \sqrt{\gamma}} = \sqrt{\gamma} V_{acc.ch} \frac{\rho_0 \sqrt{D_f t}}{R_{fr}}. \quad (3)$$

Уголь отторгается от массива в момент времени $t = 0$, принимаемый за начальный. В накопительную камеру уголь загружается через время t_0 , поэтому в нее попадает только тот метан, который вышел из угля на промежутке от t_0 до t :

$$q = \gamma V_{acc.ch} \frac{\sqrt{\gamma} V_{acc.ch} \rho_0 \sqrt{D_f}}{R_{fr}} (\sqrt{t} - \sqrt{t_0}). \quad (4)$$

На эксперименте время τ отсчитывают от момента герметизации накопительной камеры $t = t_0 + \tau$, поэтому формулу (4) преобразуем к виду

$$q = \frac{\sqrt{\gamma} V_{acc.ch} \rho_0 \sqrt{D_f}}{R_{fr}} (\sqrt{t + \tau} - \sqrt{t_0}). \quad (5)$$

Если разделить q на объем накопительной камеры $V_{acc.ch}$, то получим плотность метана в этой камере. Умножив данную величину на температуру, согласно уравнению состояния получим давление газа в накопительной камере $P_{acc.ch}$. Учитывая также (4) и считая температуру газа в угле равной его температуре в накопительной камере, находим

$$P_b = \frac{P_{acc.ch} V_{acc.ch} R_{fr}}{\sqrt{\gamma D_f (t_0 + \tau)} V_{acc.ch} \sqrt{\frac{t_0}{t_0 + \tau}}}. \quad (6)$$

Эта формула демонстрирует связь между экспериментально измеренным парциальным давлением метана к моменту времени стабилизации давления в накопительной камере τ и давлением метана в угольном пласте.

Метаноносность исследуемого участка Q_{calc} , из которого извлечены фрагменты угольного массива (буровой штыб), вычисляется по формуле

$$Q_{\text{calc}} = \frac{\gamma P_b}{\rho_m P}, \quad (7)$$

где ρ_m – плотность угля, P – атмосферное давление.

Для оценки достоверности методологии прогноза давления метана в угле и его газоносности был проведен цикл исследований по насыщению угольных образцов метаном при давлении $P_{\text{sat}} = 10$ МПа и измерений параметров десорбции в замкнутый объем. Критерием достоверности измерений служило совпадение фактического давления насыщения угольных фракций с расчетным значением, определяемым по формуле (6).

Методика измерений включала подготовку угольных фракций размером $R_1 = 0.4\text{--}0.6$ mm и $R_2 = 1.0\text{--}1.6$ mm массой до 10 g каждая. Обе фракции помещали в контейнер высокого давления, вакуумировали в течение 30 min и насыщали метаном на протяжении 10 d. После насыщения фракции извлекали и помещали в кюветы измерительного прибора ДС-03. Время извлечения фракции и герметизации накопительных кюветов составляло 4–5 min. Процесс десорбции метана из угля, помещенного в кюветы, фиксировали по нарастанию в них давления.

На рис. 2 приведены зависимости $P = f(t)$ для двух типоразмеров угольных фракций, отобранных с пласта l_1 7-го конвейерного штрека ПК 84 шахты им. А.Ф. Засядько. Установленные зависимости использовали для расчета пористости угля γ и коэффициента фильтрационной составляющей D_f .

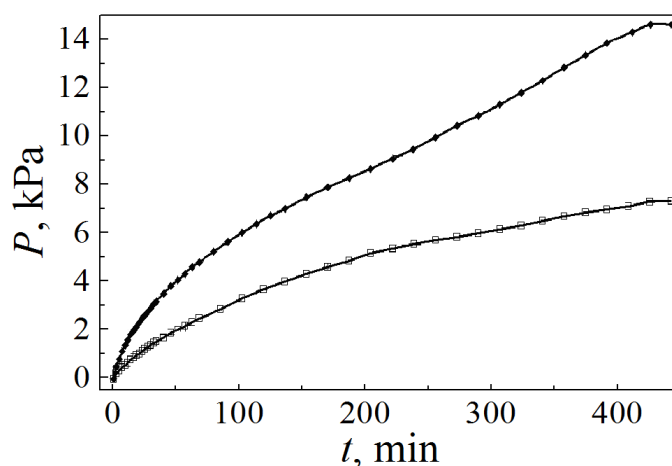


Рис. 2. Зависимость $P = f(t)$, характеризующая процесс десорбции метана из угольных фракций размерами 0.4–0.5 mm (●) и 1.0–1.6 mm (□) в течение $t = 360$ min

Для определения коэффициента фильтрации метана в угле используют зависимость $D_{\text{eff}} = f(t)$, которую раскладывают на составляющие D_f и D_d с использованием интерполирующей функции вида

$$y = a \exp(-x/b) + c \exp(-x/d),$$

где $a = D_f$, $c = D_d$, $x = t$ – время замера по данным ДС-03.

Расчет пористости угля и коэффициента эффективной диффузии производили по формулам

$$\gamma = \frac{P_{f1} V_{\text{acc.ch}}}{P_{\text{sut}} V \left[1 - \sqrt{\frac{t_0}{t_0 + \tau}} \right]}, \quad (8)$$

$$D_{\text{eff}} = R_2^2 \left(1 - \frac{P_{1i}}{P_{fi}} \right) - R_1^2 \ln \left(1 - \frac{P_{2i}}{P_{fi}} \right) \left[6t \ln \left(1 - \frac{P_{1i}}{P_{fi}} \right) \left(1 - \frac{P_{2i}}{P_{fi}} \right)^{-1} \right]^{-1}, \quad (9)$$

где P_{1i} , P_{2i} , P_{fi} – начальные и конечные текущие значения давления в кюветах двух типоразмеров угольных фракций.

Зависимость коэффициента эффективной диффузии от времени приведена на рис. 3.

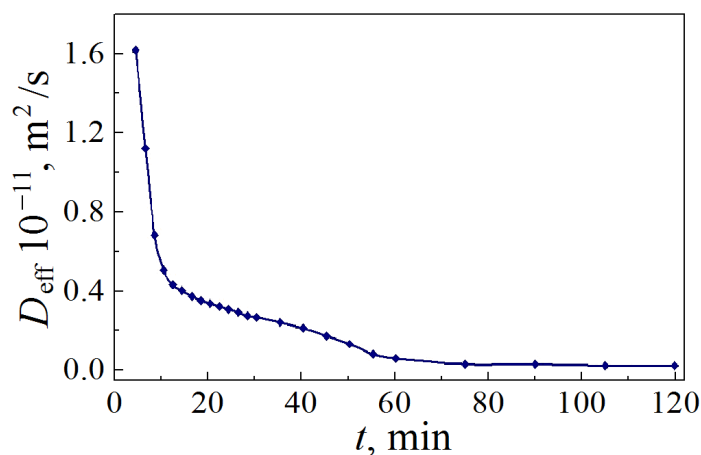


Рис. 3. Кинетика изменения коэффициента эффективной диффузии метана в угле во времени

Результаты расчетов приведены в таблице. Представленные данные демонстрируют достаточную сходимость фактических и расчетных значений как давления, так и газоносности угольного пласта.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что за период 1.5–2.0 min массоперенос по механизму фильтрации сменяется диффузией. Это подтверждает обоснованность используемой теоретической модели.

Таблица

**Результаты измерения и определения давления и газоносности
угольных образцов**

УГОЛЬНЫЕ фракции	V_m	$V_{acc.ch}$	γ	t_0	τ	$D_f,$ $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$P_{acc.ch},$ 10^3 Pa	P_{sut}	P_{calc}	Q_{f_1}	Q_{calc_1}
	10^{-6} m^3			min				MPa		m^3/t	
$R_1 - 0.45 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ $R_2 - 1.35 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	4.5	400	0.16	5	360	5.6	15.9	10.0	9.2	13.5	12.8

В целом полученные результаты дают основание для применения разработанной методологии при измерении метаноносности угольных пластов в шахтных условиях с помощью прибора ДС-03 без привлечения десорбционных паспортов.

1. Пат. № 96884 UA, МПК (2011.01) E21 F5/00. Пристрій для виміру тиску й газоемності вугільного пласта, А.Д. Алексеев, В.О. Васильковский, Г.П. Стариков, В.З. Брюм, В.Г. Гриньов, Я.В. Шажко, Л.М. Прокоф'єва, ІФГП НАН України; Заявл. 06.12.2010; Опубл. 25.06.2011, Бюл. № 12.
2. Я.В. Шажко, Физико-технические проблемы горного производства, вып. 14, 60 (2011).
3. А.Д. Алексеев, Физика угля и горных процессов, Наукова думка, Киев (2010).
4. Г.П. Стариков, Д.М. Житленок, Я.В. Шажко, Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр., ИГТМ НАНУ, Днепропетровск (2012), вып. 107, с. 142.
5. А.Т. Айруни, Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в шахтах, Наука, Москва (1987).

G.P. Starikov, Ya.V. Shazhko, O.G. Hydoley, A.V. Kravchenko

METHODICAL BASES OF DETERMINATION OF PRESSURE AND GAS CONTENT OF COAL BEDS

A new approach for determination of the pressure and the amount of methane in a coal bed based on use of the formulas accounting for the kinetics of methane desorption from coal fractions is described that significantly simplifies assessment of the methane content of a coal bed in mine conditions.

Keywords: methane, gas content, desorption, efficient diffusion, mass transfer

Fig. 1. Scheme of coal substance located within as closed volume

Fig. 2. Dependence $P = f(t)$ that characterizes desorption of methane from two coal fractions 0.4–0.5 mm (●) and 1.0–1.6 mm (□) during $t = 360 \text{ min}$

Fig. 3. Kinetics of the change in the coefficient of effective diffusion of methane in coal

PACS: 64.70.Kb, 75.50.Cc

Л.С. Метлов^{1,2}, А.Г. Петренко²

ДИНАМИЧЕСКИЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ МАГНИТНЫХ И СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 14 мая 2018 года

Систематизированы различные варианты динамических и релаксационных уравнений. Показано, в каких случаях можно прибегнуть к более простым уравнениям чисто релаксационного типа Ланжевена. На базе этих уравнений осуществлено моделирование влияния на структурный фазовый переход упругих колебаний и показано, что за счет подбора амплитуды и поляризации колебаний весь кристалл можно перевести в однодоменное структурное состояние, что может сопровождаться излучением мощного акустического импульса.

Ключевые слова: магнитные и структурные фазовые переходы, динамические и релаксационные уравнения, уравнение Ланжевена, акустический импульс

Введение

В теории структурных фазовых переходов большой интерес вызывает возможность проследить непрерывное изменение основных магнитных и структурных характеристик, таких как параметры порядка, восприимчивости и др., при переходе через критические точки в процессе охлаждения или нагрева [1,2]. С этой целью можно использовать уравнения типа Ланжевена [3]:

$$\left(\partial_t^2 - \nabla^2\right)\Phi(x) + \frac{\delta V}{\delta \Phi(x)} + \Phi(x) = \zeta(x, t), \quad (1)$$

где Φ – скалярное поле (параметр порядка), V – термодинамический потенциал, ζ – стохастическая функция типа «белого шума». Здесь первые два слагаемые описывают динамическую часть задачи, фактически – упругие волны. Третье и четвертое слагаемые описывают релаксационную часть задачи (уравнение Гинзбурга–Ландау [4]). Случайная функция моделирует либо тепловые флуктуации, либо случайные упругие шумы, связанные, например, с импульсными процессами и акустической эмиссией при формировании структурных доменов.

При прохождении через критические точки большую роль начинают играть флуктуации. Для строгого описания флуктуаций в критической области

необходимо использовать неоднородное уравнение Гинзбурга–Ландау, однако последнее зависит от времени и пространственных координат, и построение таких характеристик в четырехмерном пространстве на обычных серийных компьютерах весьма проблематично. Поэтому представляет интерес ограничиться однородными уравнениями типа Ландау–Халатникова, но ввести в них некоторые случайные источники и стоки параметров порядка.

Вторая часть проблемы связана с динамикой системы, которая может влиять на параметры порядка и изменять характер фазового перехода. В теории магнитных фазовых переходов таким уравнением, которое сочетает динамические и релаксационные аспекты проблемы, является уравнение Ландау–Лифшица. Это уравнение не выводится ни из каких общих экстремальных принципов, а является, скорее, эмпирическим.

В теории структурных фазовых переходов в феноменологическом описании в качестве параметра порядка (вторичного) фигурирует тензор деформации. Он является мерой отклонения, с одной стороны, от термодинамического равновесия и высшей симметрии кристалла (например, кубической), а с другой – от механического равновесия. При этом в последнем случае само равновесное механическое состояние зависит от того, в какой термодинамической фазе находится кристалл.

1. Динамические и релаксационные уравнения для магнитных фазовых переходов

Уравнение Ландау–Лифшица является примером уравнения, в котором объединены динамическая и релаксационная части движения вектора намагниченности \mathbf{M} в континуальном приближении [5,6]:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma \left[\mathbf{M} \times \mathbf{H}^{\text{eff}} \right] + \frac{\alpha}{M} \left[\mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right]. \quad (2)$$

Здесь γ , α – соответственно гирокопическая и релаксационная постоянные; M – модуль намагниченности; \mathbf{H}^{eff} – эффективное магнитное поле:

$$\mathbf{H}^{\text{eff}} = -\frac{\delta F}{\delta \mathbf{M}} \quad (3)$$

(где F – свободная энергия магнетика); первое слагаемое описывает динамические процессы, второе – релаксационные. В уравнении (2) релаксационный член записан в форме Гильберта.

В сферической системе координат уравнению (2) можно придать форму Смита–Сула [7,8]:

$$\frac{\gamma}{M} \frac{\partial F}{\partial \theta} - \sin \theta \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \alpha \frac{\partial \theta}{\partial t} = \gamma h_{\theta}, \quad \frac{\gamma}{M \sin \theta} \frac{\partial F}{\partial \varphi} + \frac{\partial \theta}{\partial t} + \alpha \sin \theta \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \gamma h_{\varphi}, \quad (4)$$

где θ , φ – соответственно полярный и азимутальный углы вектора намагниченности; h_{θ} , h_{φ} – соответственно полярная и азимутальная компоненты внешнего магнитного поля.

В случае сверхтонких пленок железоиттриевого граната справедливо соотношение $\theta \sim \pi/2$, и тогда уравнения (4) упрощаются:

$$\frac{\gamma}{M} \frac{\partial M}{\partial \theta} - \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \alpha \frac{\partial \theta}{\partial t} = \gamma h_{\theta}, \quad \frac{\gamma}{M} \frac{\partial M}{\partial \varphi} + \frac{\partial \theta}{\partial t} + \alpha \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \gamma h_{\varphi}. \quad (5)$$

В отсутствие внешнего магнитного поля магнитный момент будет прецессировать вокруг равновесного значения, релаксируя к нему. Разрешив уравнения относительно производных по времени, получим

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\gamma}{M} \left(\frac{\partial F}{\partial \varphi} - \alpha \frac{\partial F}{\partial \theta} \right), \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\gamma}{M} \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} - \alpha \frac{\partial F}{\partial \varphi} \right). \quad (6)$$

Первые слагаемые в скобках описывают быстрые динамические (прецессионные) процессы, вторые слагаемые, пропорциональные α , – медленные эволюционные (релаксационные) процессы. Скорость установления динамического магнитного равновесия порядка скорости света, скорость установления термодинамического равновесия значительно ниже, поскольку требует согласованного формирования равновесия в объеме. По этой причине выполняется неравенство $\alpha \ll 1$. При таком соотношении вторыми слагаемыми в (6) в нулевом приближении можно пренебречь, и получим прецессионное вращение намагниченности вокруг равновесного состояния.

Если в правые части (6) добавить случайные источники магнитного поля, моделирующие тепловые флуктуации или механические шумы, то эти уравнения примут вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\gamma}{M} \left(\frac{\partial F}{\partial \varphi} - \alpha \frac{\partial F}{\partial \theta} \right) + T f_{\theta}(t), \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\gamma}{M} \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} - \alpha \frac{\partial F}{\partial \varphi} \right) + T f_{\varphi}(t), \quad (7)$$

где T – температура; $f_{\theta}(t)$, $f_{\varphi}(t)$ – случайные функции времени соответствующей компоненты параметра порядка, например, типа «белого шума». В целом согласно (6) магнитная система будет совершать прецессионные движения, медленно релаксируя к равновесному состоянию. На это движение будут накладываться случайные флуктуации, которые могут как удалять систему от равновесного состояния, так и приближать к нему. Поскольку случайный фактор не имеет выделенного направления, а релаксационные процессы действуют всегда в направлении положения равновесия, в конечном итоге система придет в среднем к равновесному состоянию.

Так как в уравнениях (6) одновременно присутствуют вклады от медленно и быстро протекающих процессов, а временной шаг в численных расчетах следует выбирать в соответствии с самым быстрым процессом, описание процессов релаксации оказывается излишне детальным. Если же нас интересуют не детали динамического движения, а только процессы релаксации, то мы можем опустить первые слагаемые в (6), оставив лишь релаксационные вклады. Физически это означает, что нас не интересует, с какой именно фа-

зы динамического движения флуктуация «срывает» систему из данного текущего (неравновесного) состояния, и в какое именно состояние она его переводит, поскольку каждая флуктуация, по крайней мере в приближении «белого шума», статистически не зависит от других флуктуаций. В этом случае, опуская в (7) динамические вклады, получаем

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\gamma_k \frac{\partial F}{\partial \theta} + T f_{\theta}(t), \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\gamma_k \frac{\partial F}{\partial \varphi} + T f_{\varphi}(t), \quad (8)$$

где $\gamma_k = \alpha\gamma / M$ – кинетический коэффициент для данной задачи.

Уравнения (8) без случайных источников флуктуаций $f_{\theta}(t)$ и $f_{\varphi}(t)$ фактически представляют собой уравнения Ландау–Халатникова по каждому из компонентов θ и φ параметра порядка. Строго говоря, эти уравнения справедливы только вдали от критических точек. Действительно, правые части (8) представляют собой баланс обобщенных термодинамических сил и флуктуаций. В критических точках обобщенные термодинамические силы обращаются в нуль, что приводит к росту амплитуды и плотности флуктуаций. Последние начинают взаимодействовать между собой, и тогда следует учитывать неоднородные вклады [4].

В то же время для качественного анализа кинетики фазовых переходов, включающих прохождение критических точек при повышении или понижении температуры, можно по-прежнему ограничиться однородными уравнениями (8), подобрав более высокие амплитуды тепловых флуктуаций. Основанием для этого могут служить те соображения, что динамический (временной) хаос, мерой которого является термодинамическая температура T , и статический (пространственный) хаос, мерой которого может служить плотность энергии структурных дефектов [9] (в их качестве можно рассматривать сами флуктуации), являются взаимодополняющими субстанциями. Поэтому влияние пространственной неоднородности задачи можно учесть, заменив в однородных уравнениях (7) и (8) термодинамическую температуру T некоторой эффективной температурой T_{eff} с более высоким значением. Такой прием очень часто применяется в теории аморфных сплавов [10].

Строго говоря, в рамках однородных уравнений (2)–(8) нельзя рассмотреть задачу для массивных магнетиков в полной постановке с описанием формирования доменной структуры. Однако в рамках этих уравнений вполне можно рассматривать вопросы формирования доменов в локальных областях, меньших по размеру радиуса корреляции. При наличии в термодинамическом потенциале нескольких (в общем случае неэквивалентных) минимумов в низкосимметричной фазе с помощью уравнений (2)–(8) можно оценить вероятность формирования доменов в соответствии с их глубиной на всех стадиях фазового перехода.

3. Динамические и релаксационные уравнения для структурных фазовых переходов

В качестве примера структурных фазовых переходов рассмотрим кристаллы кубической симметрии типа сплавов Гейслера, испытывающих фазовый переход из кубической фазы точечной симметрии O_h в тетрагональную D_{4h} [11]. Отклонение от кубической симметрии для них можно охарактеризовать вторичным параметром порядка в форме тензора деформации ϵ_{ij} [12,13]. В общем случае неоднородной задачи структурная часть свободной энергии F_s представляет собой функционал от кубических инвариантов многокомпонентного параметра порядка [12,13]:

$$F_s = F_0 + \frac{1}{2} \int \left[g \left((\nabla e_2)^2 + (\nabla e_3)^2 \right) + a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{2}{3} b e_3 (e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{2} c (e_2^2 + e_3^2)^2 \right] dV, \quad (9)$$

где F_0 – константа, не зависящая от параметра порядка; g – константа, отвечающая за неоднородный характер структурного перехода; a, b, c – константы, отвечающие за структурный переход в однородных областях; e_2, e_3 – соответственно сдвиговая и дилатансионная компоненты тензора деформации. По остальным компонентам тензора деформации проведена процедура минимизации, и используются их равновесные значения. Однородная часть свободной энергии включает инварианты второй, третьей и четвертой степеней, для описания неоднородной части ограничились минимальной, второй, степенью.

Внешние однородные воздействия можно учесть, вводя в (9) дополнительные слагаемые, учитывающие взаимодействие внешних сил и параметров порядка:

$$F = F_s + \sigma_2(t) e_2 + \sigma_3(t) e_3, \quad (10)$$

где $\sigma_2(t)$ и $\sigma_3(t)$ – соответствующие компоненты тензора внешних напряжений, зависящих от времени. В частности, они могут быть гладкими синусоидальными функциями при моделировании упругих (ультразвуковых) колебаний либо случайными функциями при моделировании тепловых флуктуаций или механических шумов [1,2].

Эволюционные уравнения, следующие из (9) и (10), можно записать в виде

$$\frac{\partial e_2}{\partial t} = -\Gamma_{22} \frac{\partial F}{\partial e_2} - \Gamma_{23} \frac{\partial F}{\partial e_3}, \quad \frac{\partial e_3}{\partial t} = -\Gamma_{32} \frac{\partial F}{\partial e_2} - \Gamma_{33} \frac{\partial F}{\partial e_3}, \quad (11)$$

где Γ_{ik} – кинетические коэффициенты ($i, j = 2, 3$). Если пренебречь перекрестными эффектами между параметрами порядка e_2 и e_3 , то в явном виде будем иметь

$$\begin{aligned} \tau_2 \frac{\partial e_2}{\partial t} &= g \Delta e_2 - e_2 \left[a - 2b e_3 + c (e_2^2 + e_3^2) \right], \\ \tau_3 \frac{\partial e_3}{\partial t} &= g \Delta e_3 - a e_3 - b e_3^2 + b e_2^2 - c e_3 (e_2^2 + e_3^2), \end{aligned} \quad (12)$$

где $\tau_2 = 1/\Gamma_{22}$ и $\tau_3 = 1/\Gamma_{33}$ – соответствующие времена релаксации. Отметим, что при положительных значениях коэффициента g приведенные уравнения представляют собой уравнения диффузионного типа с источниками и стоками (алгебраическая часть уравнения) для соответствующих параметров порядка.

Если, как и в предыдущем разделе, интересоваться установлением термодинамического равновесия в локальных областях, то можно ограничиться однородной моделью $g = 0$:

$$\begin{aligned}\tau_2 \frac{\partial e_2}{\partial t} &= -e_2 \left[a - 2be_3 + c(e_2^2 + e_3^2) \right], \\ \tau_3 \frac{\partial e_3}{\partial t} &= -ae_3 - be_3^2 + be_2^2 - ce_3(e_2^2 + e_3^2).\end{aligned}\quad (13)$$

Деформация, входящая в качестве параметра порядка в (9)–(13), характеризует меру отклонения от кубической симметрии. Ее не следует путать с механической деформацией, характеризующей меру отклонения от механического равновесия. В равновесном состоянии деформация в (9) в низко-симметричной фазе (мартенсите) не равна нулю, однако она не сопровождается механическими напряжениями. Только дополнительная деформация, отличающаяся от равновесной для каждой фазы, может вызвать одновременно как термодинамическую силу, направленную на восстановление равновесного состояния, так и механические напряжения, в том числе сопровождающиеся волновыми процессами.

Представляет отдельный интерес исследовать влияние ультразвука на кинетику мартенситного фазового перехода. Согласно симметрии задачи при температурах ниже температуры абсолютной неустойчивости мартенсита T_A свободная энергия имеет три эквивалентных минимума (см. [1,2] и рис. 1,а). Если выбрать поляризацию колебаний в направлении одного из минимумов, то в процессе охлаждения при определенной температуре колебания перебросят систему через потенциальный барьер из аустенитного минимума в тот из мартенситных минимумов, в направлении которого поляризованы колебания. Соответствующие выражения амплитуд упругих колебаний будут иметь следующий вид для поляризации колебания в направлениях

– минимума 1:

$$\sigma_2 = 0, \quad \sigma_3 = A \sin(\omega_0 t); \quad (14)$$

– минимума 2:

$$\sigma_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} A \sin \omega_0, \quad \sigma_3 = \frac{1}{2} A \sin(\omega_0 t); \quad (15)$$

– минимума 3:

$$\sigma_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2} A \sin \omega_0, \quad \sigma_3 = \frac{1}{2} A \sin(\omega_0 t). \quad (16)$$

Соответствующие кинетические кривые приведены на рис. 1,б,в,г. Из рисунка видно, что при заданной амплитуде колебаний «срыв» системы из ау-

стенитного состояния в мартенситное происходит при одной и той же температуре, лежащей чуть ниже T_A на интервале лабильности. Колебания параметра порядка имеют низкочастотную модуляционную составляющую. Из приведенных графиков следует, что, подобрав соответствующую амплитуду и поляризацию акустической (ультразвуковой) волны, можно, в принципе, весь кристалл перевести в однодоменное мартенситное состояние. При этом такой синхронизированный переход будет сопровождаться излучением мощной звуковой волны по принципу лазера.

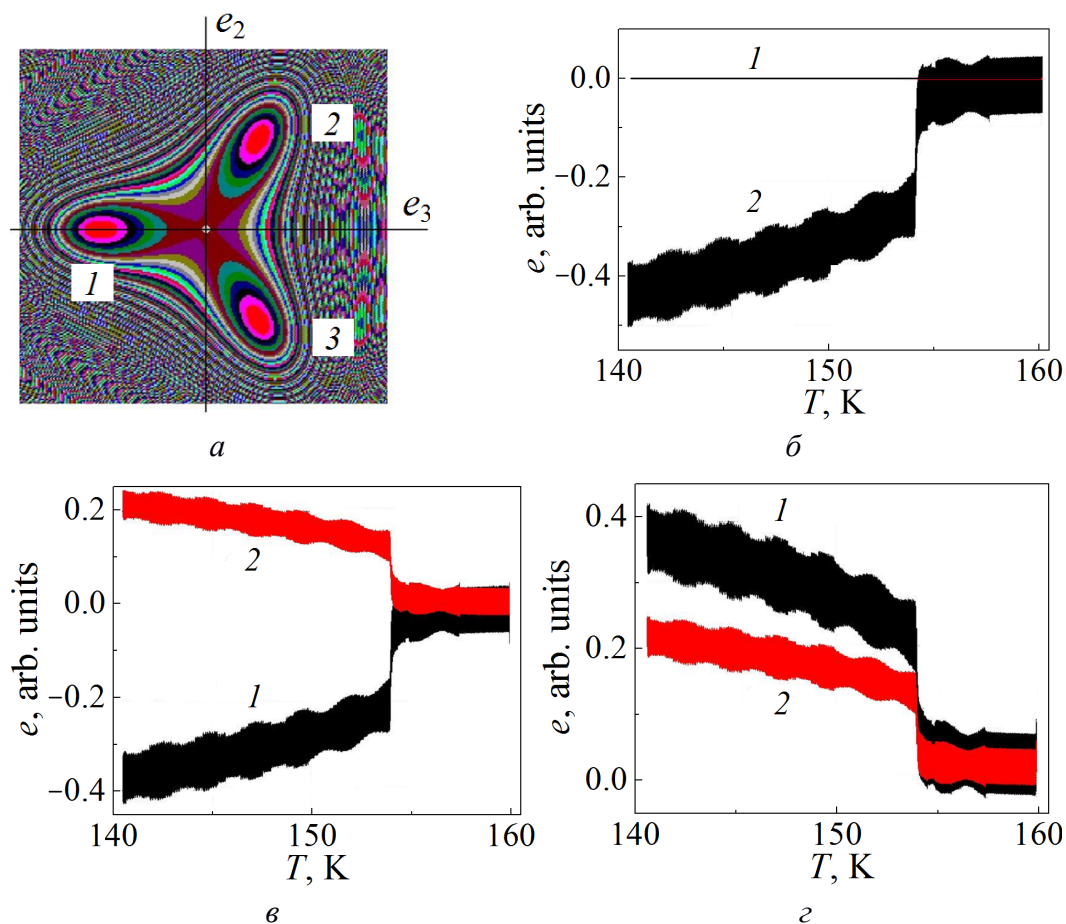


Рис. 1. Влияние ультразвука на инициацию фазовых переходов: *a* – рельеф свободной энергии: 1, 2, 3 – номера минимумов свободной энергии; *б*, *в*, *г* – кинетика фазового перехода при поляризации колебаний в направлениях минимумов 1, 2 и 3 соответственно

Заключение

1. На основании уравнений Ландау–Лифшица записаны различные модификации динамических и релаксационных уравнений для магнитных фазовых переходов. Для упрощенных быстрых расчетов удобным является чисто релаксационное уравнение типа Ланжевена, представляющее собой уравнение типа Ландау–Халатникова, дополненное источниками и стоками параметра порядка в форме случайной силы.

2. Для структурных фазовых переходов динамические эффекты учитываются посредством введения в свободную энергию дополнительных слагаемых, отвечающих за влияние внешних сил (напряжений). При моделировании влияния на структурный фазовый переход упругих колебаний показано, что при снижении температуры из области аустенитного состояния ниже температуры T_A в области лабильности можно за счет подбора амплитуды и поляризации колебаний весь кристалл одновременно перевести в однодоменное мартенситное состояние, что должно вызвать излучение мощного акустического импульса.

1. Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, ФТВД **28**, № 1, 46 (2018).
2. Л.С. Метлов, В.Д. Пойманов, ФТВД **28**, № 1, 62 (2018).
3. L.M.A. Bettencourt, Phys. Rev. **D63**, 045020 (2001).
4. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, Москва (1982).
5. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, К теории дисперсии магнитной проницаемости ферромагнитных тел, Е.М. Лифшиц (ред.), Наука, Москва (1969), т. 1, с. 128.
6. В.Г. Шавров, В.И. Щеглов, Магнитостатические и электромагнитные волны в сложных структурах, Т. 1, Физматлит, Москва (2016).
7. J. Smith, H.G. Beljers, Philips Res. Rep. **10**, 113 (1955).
8. А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков, Магнитные колебания и волны, Наука, Москва (1994).
9. Л.С. Метлов, Вестник Донецкого университета. Сер. А: Естественные науки № 2, 169 (2006).
10. B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, D.V. Gunderov, G.A. López, B. Baretzky, Materials Letters **161**, 735 (2015).
11. А.Д. Божко, А.Н. Васильев, В.В. Ховайло, Е. Дикштейн, В.В. Коледов, С.М. Селецкий, А.А. Тулайкова, А.А. Черечукин, В.Г. Шавров, ЖЭТФ **115**, 1740 (1999).
12. M.A. Fradkin, Phys. Rev. **B50**, 16326 (1994).
13. A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani, Phys. Rev. **B59**, 1113 (1999).

L.S. Metlov, A.G. Petrenko

DYNAMICAL AND RELAXATION EQUATIONS FOR MAGNETIC AND STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS

Different variants of dynamical and relaxation equations are systematized. It is shown when one can resort to simpler equations of purely relaxation Langevin type. On the basis of the equations, a simulation of elastic vibration influence on structural phase transition is executed. It is demonstrated that at the expense of selection of amplitude and polarization vibrations, the whole crystal can be transited to a single-domain structural state accompanied by power acoustic impulse.

Keywords: magnetic and structural phase transitions, dynamical and relaxation equations, Langevin equation, acoustic impulse

Fig. 1. Ultrasound effect on the initiation of the phase transitions: a – shape of the free energy; 1, 2, 3 – numbers of the free energy minima; δ , φ , ε – kinetics of phase transition when the oscillations are polarized in the directions of minima 1, 2 and 3, respectively

PACS: 63.20.Ry, 63.20.-e, 64.70.qj, 65.40.-b

В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ АНГАРМОНИЗМА НА УСТОЙЧИВОСТЬ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ ОДНОРОДНОЙ СИСТЕМЫ В КОНЦЕПЦИИ ТЕРМОДИНАМИКИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 5 июня 2018 года

Развиты представления, основанные на термодинамике устойчивости однородного состояния системы, с точки зрения ангармонизма. Получены различные формы детерминанта устойчивости D_s в зависимости от коэффициентов устойчивости и параметров, характеризующих ангармонические свойства системы. Показано, что явление ангармонизма в той или иной степени присуще всем динамическим явлениям в конденсированной среде.

Ключевые слова: ангармонизм, термодинамика устойчивости, детерминант устойчивости, коэффициенты устойчивости, коэффициенты расширения, параметр Грюнайзена

Введение

Ангармонизм заключается в отклонениях колебаний осцилляторов (вибраторов) в системе от гармонического закона [1–8]. В стандартной интерпретации он описывается членами в адиабатическом потенциале, нелинейными по смещениям атомов. Следствием ангармонизма являются смещение среднего положения равновесия осциллятора и зависимость его от температуры и частоты [6–9]. Принципиальные особенности ангармонизма – связь между частотой колебаний осцилляторов и смещением положения их равновесия, а также их зависимость от температуры [9–11]. С точки зрения термодинамики ангармонизм определяет тепловое расширение тела и связь с ним частотных характеристик осцилляторов.

При квазиклассическом подходе понятие ангармонизма включает в себя и вибронные состояния системы [10,11]. Электрон-колебательные (вибронные) эффекты проявляются в нерезонансных взаимодействиях (например, магнитная спиновая поляризация [12], электрическая поляризуемость и поляризация [12–14], фазовые переходы [9–11,15–20]). Эти взаимодействия, описываемые как вибронное смешивание основного и возбужденного состояний, вносят существенный вклад в ангармонизм движения ядер и определяют динамическую неустойчивость и простых, и сложных молекулярных систем [10,11]. Подобные эффекты отображаются и в теории динамики ре-

шетки бинарных кристаллов Толпыго [13,14], которая является обоснованием и развитием из первых принципов феноменологической модели остовов и оболочек [21,22]. В модели Толпыго электрон-колебательные взаимодействия описываются посредством адиабатического потенциала в виде квадратичной формы переменных, одни из которых отражают колебания атомов, а другие – поляризацию электронных оболочек, обусловленную их деформацией. Такой адиабатический потенциал является условным минимумом энергии системы относительно электронных переменных. Введение дополнительных переменных, характеризующих поляризационные свойства оболочек, обусловлено обменно-дипольными силами, которые проистекают из связи основного и возбужденных электронных состояний ближайших атомов/ионов.

Проблема электрон-фононного взаимодействия в кристаллах решается в работах [10,11] и [13,14] различными способами в рамках адиабатического приближения. Нетрудно показать [10,11,23], что при решении многих задач физики твердого тела влияние неадиабатичности сказывается в меньшей степени, чем традиционное введение электрон-колебательного взаимодействия. То есть при учете электрон-ядерного смешивания при колебательных процессах требуется учитывать сначала ангармонизм, а затем – неадиабатичность.

Целесообразность изучения такого явления, как ангармонизм, обусловлена тем обстоятельством, что в подавляющем большинстве вопросов физики твердого тела наиболее существенные эффекты связаны с колебаниями (решетки, отдельных блоков и т.д.), отклоняющимися от гармонического приближения. С данной точки зрения эффекты, обусловленные электрон-фононным взаимодействием, определяют многие особенности вещества, включая динамику кристаллической решетки, спектроскопию и фазовые превращения. Обычно при этом наблюдается существенная перестройка электронной подсистемы вследствие колебаний ядер [3,5,6,8–11,13–20,23,24]. Экспериментальной базой для проверки любой динамической теории, описывающей колебания кристаллической решетки, являются фононные спектры, а также экспериментальные данные для упругих модулей и других величин в приближении длинных волн, когда система может рассматриваться как континуум. В этом контексте термодинамика выступает как предельный случай.

При описании упругих свойств однородной изотропной конденсированной среды в термодинамике используются такие параметры, как изобарический $\alpha_P = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$ и адиабатический $\alpha_S = (1/V)(\partial V/\partial T)_S$ коэффициенты теплового расширения, параметр Грюнайзена γ_G [4–6,8,25], которые характеризуют ангармонизм системы. Эти параметры не являются независимыми величинами. Они связаны, в частности, известным соотношением Грюнайзена [4–6,25] (см. ниже), которое легко доказывается методом якобианов.

Следуя положениям [25], за основное определение параметра γ_G примем выражение

$$\gamma_G = V / (\partial U / \partial P)_V = V (\partial P / \partial U)_V. \quad (1)$$

Исходя из определения (1), продемонстрируем упомянутую зависимость параметров, преобразуя соответствующую производную:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V = \frac{\partial(P,V)}{\partial(U,V)} = \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(U,V)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \frac{1}{(\partial U / \partial T)_V}. \quad (2)$$

При этом, во-первых,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,T)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,V)} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left\{ -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right\} = \alpha_P K_T, \quad (3)$$

а во-вторых,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(U,V)}{\partial(T,V)} = \frac{\partial(U,V)}{\partial(S,V)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{C_V}{T}\right) = C_V. \quad (4)$$

Кроме того,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(T,S)}{\partial(T,V)} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \quad (5)$$

В (5) учтено калибровочное соотношение

$$\partial(P,V) / \partial(T,S) = 1, \quad (6)$$

которое может быть доказано методом якобианов [3,26] или с помощью внешних дифференциальных форм [27,28].

Традиционный подход, основанный на знании термодинамических потенциалов, заключается в использовании их полноты. Ее следствием являются соотношения Максвелла [26,29]. В частности, из полноты дифференциала свободной энергии $dF = -SdT - PdV$ следует

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]_T = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (7)$$

Данное равенство первых термодинамических производных записываем через якобианы:

$$\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,T)} = \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)}. \quad (8)$$

Это соотношение приводится к калибровке (6) путем деления левой или правой части на соответствующий якобиан (если он не равен нулю) и выполнения алгебраических действий.

В соотношении (4) использованы определения изохорической теплоемкости и температуры $C_V = T(\partial S / \partial T)_V$, $T = (\partial U / \partial S)_V$ [1,2].

Опираясь на формулы (2)–(5), получаем иное, широко используемое и более удобное для анализа [5,25] определение параметра Грюнайзена такого вида:

$$\gamma_G = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (9)$$

Отсюда и получаем упомянутое выше соотношение Грюнайзена

$$\gamma_G = \left(\frac{V}{C_V} \right) \frac{\alpha_P}{\kappa_T} \equiv \left(\frac{V}{C_V} \right) \alpha_P K_T, \quad (10)$$

где κ_T – сжимаемость, K_T – изотермический коэффициент упругости.

Также покажем, что параметр Грюнайзена может быть выражен через коэффициент адиабатического расширения α_S :

$$\gamma_G = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \frac{1}{T \alpha_S}. \quad (11)$$

Докажем это положение:

$$\begin{aligned} \left(\frac{V}{C_V} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{V}{T} \right) \frac{\partial(S, T) / \partial(V, T)}{\partial(S, V) / \partial(T, V)} = \\ &= - \left(\frac{V}{T} \right) \frac{1}{\partial(S, V) / \partial(S, T)} = - \left(\frac{1}{T} \right) \frac{1}{(\partial V / \partial T)_S} = - \frac{1}{T \alpha_S}. \end{aligned} \quad (12)$$

Кроме того, путем непосредственного преобразования

$$\begin{aligned} \alpha_S &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = - \frac{1}{V} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} = \\ &= \frac{1}{V} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, V)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \left(\frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \right)^{-1} = \\ &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\}^{-1} = - \frac{C_V}{T} \frac{1}{K_T V} \frac{1}{\alpha_P} \end{aligned} \quad (13)$$

из выражения (11) можно получить (10).

В развиваемой теории также можно использовать безразмерный параметр, в случае конденсированной среды связанный с ангармонизмом [1,4,26]:

$$\gamma = C_P / C_V. \quad (14)$$

Данная величина может быть преобразована к виду

$$\gamma = 1 + \gamma_G \alpha_P T. \quad (15)$$

Последняя формула получается, если воспользоваться термодинамическим равенством [29]:

$$(\partial f / \partial T)_P = (\partial f / \partial T)_V + (\partial f / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_P, \quad (16)$$

где $f = S, T, P, V$. В случае $f = S$ получаем

$$(\partial S / \partial T)_P = (\partial S / \partial T)_V + (\partial S / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_P, \quad (17)$$

что эквивалентно известному соотношению $C_P = C_V + C_V \gamma_G \alpha_P T$ [4], сводящемуся к (15).

Проведем вычисления:

$$\begin{aligned} \frac{C_P}{C_V} &= \frac{(\partial S / \partial T)_P}{(\partial S / \partial T)_V} = \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} : \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = \\ &= \left\{ \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} \right\} : \left\{ \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \right\} = \\ &= \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} : \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} = \frac{(\partial P / \partial V)_S}{(\partial P / \partial V)_T} = \frac{K_S}{K_T}. \end{aligned}$$

Отсюда следует связь между тепловыми и упругими свойствами системы:

$$\gamma \equiv C_P / C_V = K_S / K_T. \quad (18)$$

Равенство (18), известное в литературе как соотношение Реша [30], может быть записано в виде инварианта

$$\frac{C_P}{C_V} \frac{K_T}{K_S} = 1. \quad (19)$$

1. Основы формализма термодинамики устойчивости фазового состояния системы

Будем исходить из принципов термодинамической устойчивости. Следуя ему, необходимо определить вторую вариацию внутренней энергии $\delta^2 U$, выраженную посредством квадратичной формы переменных S, V . Фазовое состояние системы будет устойчиво в случае положительности вариации $\delta^2 U > 0$. Последнее возможно только в случае, когда детерминант, составленный из коэффициентов данной квадратичной формы (детерминант устойчивости D_s), будет положительной величиной, как, впрочем, и все его главные миноры, выраженные через коэффициенты устойчивости [1,2,25]. В результате имеем

$$\begin{aligned} D_s &= \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V & - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \end{vmatrix} > 0, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V &> 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S > 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_V < 0. \end{aligned} \quad (20)$$

Варианты формы детерминанта устойчивости. Для качественного анализа устойчивости равновесного состояния системы необходимо исследовать вопрос о зависимости D_s и коэффициентов устойчивости от разных возмущающих систему факторов и более детально рассмотреть эту проблему с точки зрения ангармонизма.

Преобразуем D_s к диагональной форме, принимающей вид произведения соответствующих коэффициентов устойчивости. В одном случае

$$D_s = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, -P)} \frac{\partial(S, -P)}{\partial(S, V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{T}{C_P} \right) \left(\frac{K_S}{V} \right). \quad (21)$$

Аналогично получается форма D_s вида

$$D_s = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{T}{C_V} \right) \left(\frac{K_T}{V} \right). \quad (22)$$

Отметим, что стандартное определение D_s [1,2], отраженное в формулах (21) и (22), выступает в виде двух сомножителей, один из которых как коэффициент устойчивости характеризует термические свойства вещества, а другой – упругие. При наличии в обоих случаях явной зависимости от объема ангармонизм в (21) проявляется в основном через термическую составляющую C_P , а в (22) – через механическую K_T .

Таким образом, опираясь на вышеизложенное, детерминант устойчивости в зависимости от параметров комплексного ангармонизма можно представить в следующих альтернативных формах:

$$D_s = T\gamma_G / (V^2\alpha_P), \quad D_s = (\gamma - 1) / (V^2\alpha_P^2), \quad D_s = -1 / (V^2\alpha_P\alpha_S). \quad (23)$$

Параметры в (23), вообще говоря, зависят от термодинамических переменных, в частности от температуры: $\gamma = \gamma(T)$, $V = V(T)$, $\alpha_P = \alpha_P(T)$, $\gamma_G = \gamma_G(T)$. Следовательно, соотношения (23) демонстрируют нелинейную температурную зависимость коэффициентов устойчивости и D_s , что подтверждается в [2,15]. Более того, все величины, связанные с ангармонизмом, явно или косвенно будучи зависимыми от температуры, давления и объема, являются основополагающими факторами, определяющими физические свойства системы и состояние ее термодинамической устойчивости. Это подтверждается теорией, развиваемой в данной работе на основе стандартных положений.

Соотношения (23) можно использовать для получения как ранее известных результатов, так и новых. В частности, приравнявая первое и второе либо первое и третье выражения для D_s из (23), получаем ранее приведенные в тексте формулы. Это косвенно подтверждает справедливость выражения (23). Приравнявая же второе и третье выражения, будем иметь новое, нестандартное соотношение

$$\gamma - 1 = -\frac{\alpha_P}{\alpha_S}. \quad (24)$$

2. Обсуждение и замечания

Выделим некоторые важные обстоятельства, касающиеся развиваемой теории. Отметим, что наиболее плодотворной моделью, описывающей электрон-фононную систему, является представление о ней как о наборе осцилляторов. При этом, если выполняется предположение о гармоничности колебаний в кристалле, коэффициент теплового расширения равен нулю, а коэффициент упругости есть постоянная величина, не зависящая от температуры. Теоретические расчеты демонстрируют, что в этом случае частоты колебаний осцилляторов также не зависят от объема системы, а определяемый в континуальном приближении параметр Грюнайзена [4]:

$$\gamma_G = -\frac{d \ln \omega}{d \ln V} = \text{const} \quad (25)$$

будет равен нулю.

Тепловое расширение и температурная зависимость упругих постоянных, как показывает теория, являются ангармоническими эффектами, поскольку гармоническое приближение эквивалентно модели независимых осцилляторов. В этом случае зависимость физических величин от объема отсутствует, так как $V = \text{const}$. Ангармонизм в фононном газе, моделирующем твердое тело [4,5], соответствует проявлению взаимодействия между квазичастицами (фононами).

При более точной трактовке параметр Грюнайзена можно определить из соотношения [6,31]:

$$\gamma_G = -\left(\frac{\partial \ln \bar{\omega}}{\partial \ln V} \right)_T. \quad (26)$$

Здесь $\bar{\omega}$ – среднее геометрическое частот осцилляторов, определяемое из уравнения

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{3Nn} \sum_{\alpha} \ln \omega_{\alpha}, \quad (27)$$

где N – число ячеек в кристалле, n – число атомов в ячейке, индекс α пробегает целочисленные значения от 1 до $3Nn$ [6]. К тому же в общем случае параметр Грюнайзена зависит от волнового вектора и колебательных мод. Данное определение параметра Грюнайзена уместно сравнить с более точным определением [5]:

$$\gamma_G = -\left(\frac{\partial \ln \omega(\mathbf{k}, j)}{\partial \ln V} \right)_T, \quad (28)$$

где \mathbf{k} – волновой вектор, индекс j нумерует ветви колебаний.

При равенстве всех частот и их независимости от температуры, что справедливо для изотропных сред и, в определенном смысле, для кубических кристаллов (континуальное приближение), из последней формулы следует выполнение соотношения Грюнайзена (в традиционной форме (10)). В этом

контексте параметр Грюнайзена является коэффициентом пропорциональности между относительными частотными и объемными величинами в системе [5] и имеет вид $\Delta\omega(T, \mathbf{k}, j)/\omega(0) = \gamma_G(T, \mathbf{k}, j)\Delta V(T)/V(0)$. Здесь γ_G выступает не как единая характеристика ангармонических колебаний сложной среды, а как набор параметров, индивидуальных для каждой моды. Такого рода определение параметра Грюнайзена наиболее адекватно описано в [8].

Кроме того, отметим следующее: для кубических кристаллов в пределе длинных волн с учетом анизотропии и различия продольных и поперечных волн необходимо, как минимум, два параметра [4]. С этой же проблемой сталкиваются и при использовании приближения Дебая, когда, как обычно, считают, что параметр Грюнайзена определяется одной величиной

$$\gamma_G^{(D)} = -\frac{d \ln \omega_D}{d \ln V}, \quad (29)$$

где ω_D – некоторая частота обрезания спектра колебаний. При более строгом подходе следовало бы и на данном этапе учесть поляризацию мод.

Таким образом, согласно [5,6,8] для кристаллов кубической и более низкой симметрии формальное определение параметра Грюнайзена подразумевает не одну, а целый набор компонент этой величины.

Отметим еще одну особенность систем с ангармонизмом. Частоты нормальных мод колебаний кристаллической решетки являются функциями термодинамических переменных T, P, V . Применим к ним обобщенное уравнение (16) [29], связывающее производные от некоторой функции $\varphi = \varphi(x, y, z)$, где каждый из аргументов может быть одной из переменных T, P, V :

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y. \quad (30)$$

В случае изобарического процесса ($y \equiv P = \text{const}, x = T, z = V$) получаем следующее соотношение для нормальных частот:

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial \omega}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (31)$$

Уравнение (31) дает информацию о взаимосвязи различных явлений в кристалле, обусловленной ангармонизмом. Так, первое слагаемое описывает многофононные эффекты, связанные с температурным изменением частоты (взаимодействием фононов), второе – чисто объемный эффект (зависимость частоты от температурного расширения кристалла) [5,6].

Равенство (30) можно непосредственно связать с коэффициентами ангармонизма, если положить не $\varphi = \omega$, как в (31), а $\varphi = \ln \omega$. В результате получим

$$\left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V}\right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P, \quad (32)$$

что естественным образом сводится к соотношению

$$\left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial T}\right)_V = -\gamma_G \alpha_P. \quad (33)$$

Очевидно, (30) является другой формой уравнения (11), которое можно записать и в таком виде:

$$\frac{(\partial S / \partial T)_P}{(\partial S / \partial T)_V} - 1 = \gamma_G \alpha_P. \quad (34)$$

Более того, уравнение (30) может быть применено и к функциям коэффициентов упругости и D_s .

Одна из особенностей рассматриваемой области науки заключается в том, что более полную информацию о системе можно получить, исследуя зависимости от термодинамических переменных не только D_s и коэффициентов устойчивости, но и их производных. Это продемонстрировано, например, в [2,6,15].

Таким образом, вышеизложенное подчеркивает фундаментальную роль ангармонических эффектов в свойствах вещества, включая устойчивость состояний однородных систем и фазовые переходы.

Термодинамика не занимается изучением микроскопических причин явлений, но отражает их в макроформе. Эксперимент дает усредненные значения величин, поэтому статистическая физика судит о макром мире с позиций микроскопии. Микром мир проявляется в нюансах поведения геометрических образов (графиков и т.д.), дифференциальных и интегральных зависимостей, например, особых точек кривых [2,6,15].

Рассматривая ангармонизм с точки зрения основополагающих принципов, целесообразно начинать с понятия линейного осциллятора. При этом, придерживаясь дифференцированного подхода при исследовании колебаний системы, требуется выделить подсистемы (ядра, электроны), характеризующиеся разной инерционностью. Это приводит к таким понятиям, как механический и электрический ангармонизм. В данном контексте особым случаем адиабатического приближения является приближение Борна–Оппенгеймера [8,23]. Последнее позволяет в пределе инерционного разделения считать ядра неподвижными в сравнении с электронами. При расчете энергии электронной подсистемы конфигурация ядер считается «замороженной» в точке минимума потенциальной энергии. В адиабатическом приближении адиабатический потенциал уже определяется как электронная энергия, параметрически зависящая от конфигурации ядер. В этом смысле именно в случае приближения Борна–Оппенгеймера имеет смысл говорить о потенциальной энергии, которая рассматривается с геометрической точки зрения как соответствующая кривая, степень отклонения которой от параболы и определяет величину ангармоничности [23]. В приближении Борна–Оппенгеймера можно оперировать такими понятиями, как длины связей, приближение парной связи (в такой поливариантной системе, как кристалл), углы между связями. В случае многосвязной ядерной подсистемы следует говорить о поверхности потенциальной энергии в конфигурационном пространстве [10,11].

В контексте изложенного представление о механической ангармоничности обусловлено как раз тем, что восстанавливающая сила не строго пропорциональна величине смещения. С точки зрения квантовой механики линии колебательного спектра при наличии механической ангармоничности перестают быть эквидистантными. Термин «электрический ангармонизм» связан прежде всего с нелинейной зависимостью дипольного момента молекул от смещений атомов.

Подчеркнем, что только в гармоническом приближении в системе существует набор независимых колебаний, между которыми отсутствует взаимодействие.

Особо выделим, что в изменении частот с изменением температуры изменение объема играет бóльшую роль, чем взаимодействие между модами. Дифференцируя влияние ангармонизма на физические свойства системы, отметим, что он вызывает ряд эффектов в спектре решеточных колебаний: сдвиг частот фононов; изменение их времени жизни (уширение линий спектра с ростом температуры); зависимость частоты колебаний и ширины соответствующих линий спектра от температуры и объема; связь многофононных процессов в поливариантной системе с изменением числа линий в спектре. Наиболее явно эффекты ангармонизма и, в частности, вибронного взаимодействия проявляются в координационных системах [10,11,32].

Еще раз отметим наиболее существенные факторы влияния ангармонизма на электронный колебательный спектр. Прежде всего он нарушает независимость нормальных колебаний и эквидистантность колебательных уровней, что ведет к перенормировке частот. Эти факторы, как уже отмечалось выше, сказываются на форме спектральных полос: линии спектра уширяются, наблюдается их температурный сдвиг и неэквидистантность повторений [10,11,32].

Выводы

На основе термодинамики продемонстрирована нетривиальная фундаментальная связь между ангармонизмом твердого тела и его физическими свойствами. Показана степень влияния комплексного ангармонизма на термодинамику устойчивости системы. Получены альтернативные формы зависимостей D_s от параметров ангармонизма, дающие глубокое представление о сущности упомянутой связи.

1. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
2. В.К. Семенченко, Избранные главы теоретической физики, Просвещение, Москва (1966).
3. В.В. Шелест, А.В. Христов, Вестник Луганского национального университета им. В. Даля № 2-1 (4), 133 (2017).
4. Л. Жирифалько, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975).
5. Дж. Рейсленд, Физика фононов, Мир, Москва (1975).
6. А.Н. Ботвич, В.Г. Подопригора, В.Ф. Шабанов, Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах, Наука, Новосибирск (1989).
7. Р. Фейнман, Статистическая механика, Мир, Москва (1978).
8. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, Физика твердого тела, Т. 2, Мир, Москва (1979).

9. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФНТ **42**, 644 (2016).
10. И.Б. Берсукер, Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии, Наука, Москва (1987).
11. И.Б. Берсукер, Электронное строение и свойства координационных соединений, Химия, Ленинград (1976).
12. Дж. Слэтер, Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел, Мир, Москва (1978).
13. К.Б. Толпыго, Теория колебаний кристаллических решеток с деформируемыми атомами. Лекции, Изд-во ТГУ, Тарту (1962).
14. К.Б. Толпыго, Динамика кристаллической решетки, построенной из деформированных ионов. Труды КГУ. Матем. сборник (1951).
15. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, А.В. Христов, ФТВД **27**, № 1, 117 (2017).
16. Г.Г. Левченко, А.В. Христов, Молекулярный магнетизм: фазовые переходы высокий спин–низкий спин, Ноулиндж, Донецк (2010).
17. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФТВД **18**, № 2, 42 (2008).
18. А.В. Христов, В.В. Шелест, ФТВД **21**, № 3, 39 (2011).
19. G. Levchenko, A. Khristov, V. Kuznetsova, V. Shelest, J. Phys. Chem. Solids **75**, 966 (2014).
20. V.V. Shelest, A.V. Hristov, A.Yu. Prokhorov, D.A. Chervinskii, JPMT **1**, 40 (2015).
21. B.G. Dick, A.W. Overhauser, Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
22. W. Cochran, Proc. Roy. Soc. **A253**, 260 (1959).
23. Н.Ф. Степанов, Квантовая механика и квантовая химия, Мир, Москва (2001).
24. Х. Бетгер, Принципы динамической теории решетки, Мир, Москва (1986).
25. Задачи по термодинамике и статистической физике, П. Ландсберг (ред.), Мир, Москва (1974).
26. Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, Наука, Москва (1972).
27. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, ФТВД **27**, № 4, 5 (2017).
28. V.V. Shelest, A.V. Hristov, D.A. Chervinskii, V.V. Rumyantsev, JPMT **3**, № 2, 6 (2017).
29. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
30. К.Б. Толпыго, Термодинамика и статистическая физика, Изд-во Киевского университета, Киев (1966).
31. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).
32. С.В. Волков, В.А. Засуха, Квантовая химия координационных конденсированных систем, Наукова думка, Киев (1985).

V.V. Shelest, A.V. Khristov, D.A. Chervinskii

FEATURES OF ANHARMONICITY EFFECT ON THE STABILITY OF THE EQUILIBRIUM STATE OF A HOMOGENEOUS SYSTEM IN VIEW OF THERMODYNAMICS CONCEPT

Ideas based on thermodynamics of stability of homogeneous state of a system are developed from the viewpoint of anharmonicity. Different forms of stability determinant D_y are found with respect to the stability coefficients and the parameter characterizing anharmonic properties of the system. It is demonstrated that anharmonicity is inherent in all dynamical phenomena in condensed matter to some extent.

Keywords: anharmonicity, thermodynamics of stability, determinant of stability, coefficients of stability, expansion coefficients, Grüneisen parameter

PACS: 61.43.Dq, 64.70.pe, 81.10.Aj

С.В. Терехов, А.И. Лимановский

«ФАЗА ПУСТОТЫ» И РАЗМЫТЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 23 апреля 2018 года

Показана связь ранее предложенной простейшей термодинамической модели кристаллизации в металлическом стекле $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ с моделью Колмогорова–Джонсона–Мэла–Аврами (КДМА). Изучено влияние «фазы пустоты» на температурные и временные зависимости объемных долей фаз в аморфном материале. Установлено, что равновесность этой подсистемы противоречит экспериментальным данным, а ее неравновесность, наоборот, приводит к адекватному совпадению между модельными представлениями и натурными результатами.

Ключевые слова: модель, энергия Гиббса, химический потенциал, объемная доля, металлическое стекло, параметр порядка, «фаза пустоты»

Введение

Процессы кристаллизации [1,2] и фазовых превращений в конденсированных средах [3–7] характеризуются рядом общих закономерностей, связанных с появлением температурных и временных интервалов изменения некоторых характеристик (размытый фазовый переход) вблизи точки перехода. Эти явления описываются кинетическим уравнением Колмогорова [8–10] (модель КДМА). Экспериментальные исследования кристаллизации металлического стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ [11,12] показали, что при возрастании скорости нагрева материала до величин более 100 K/min наблюдается отклонение кинетической кривой от теоретического графика по модели КДМА.

В этой связи в работе [13] была предложена термодинамическая модель, базирующаяся на использовании локального равновесия выделенной области. В таком случае справедливы все соотношения классической термодинамики, но характеристические функции зависят от места расположения области и времени t . Если при экспериментальном исследовании определяющих параметров a_i материала они переносятся частицами с объемами ω_i и существенно изменяются на расстояниях $L_i \propto a_i/|\nabla a_i|$, то характерный размер локально-равновесной области l удовлетворяет неравенствам: $\max \sqrt[3]{\omega_i} \ll l \ll \min L_i$. Если обозначить через t_1 время протекания релаксационных процессов, а через t_2 – время перехода всей системы в равновесие, то время установления термодинамического равновесия в локальной области t_e будет ограничено

выполнением неравенств: $t_1 \ll t_e \ll t_2$. Отметим, что для конденсированных фаз $t_1 \sim 10^{-8}$ s, а величина t_2 может исчисляться достаточно большими промежутками времени. Следовательно, равновесным областям можно поставить в соответствие локальные значения экстенсивных и интенсивных переменных, а также использовать все соотношения классической термодинамики. Этот подход позволил получить явную зависимость объемной доли кристаллической фазы от температуры и времени [13]. Теоретические кинетические кривые адекватно описывают массив экспериментальных данных [11,12] при любых значениях скорости нагрева аморфного материала.

Однако невыясненным остался вопрос о влиянии «свободного» объема на кинетику процессов в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. Поэтому целью работы является не только установление соответствия между феноменологическими параметрами модели [13] и кинетическими величинами теории КДМА, но и выявление роли пустого пространства внутри металлического стекла на термодинамику вещества и получение температурной зависимости объемных долей сосуществующих фаз.

1. Связь модели идеальных фаз с теоретическим построением КДМА

В приближении идеальных фаз [13] объемная доля кристаллитов $x_1(T, t)$ в аморфной матрице описывается формулой

$$x_1(T, t) = \frac{1}{2} \left[1 - \text{th} \left(\frac{g_1(T, t)}{2k_B T} \right) \right]. \quad (1)$$

Здесь T – температура; t – время; k_B – постоянная Больцмана; $g_1(T, t) = \mu_{10} - \mu_{20}$, где $\mu_{\sigma 0}$ – стандартное значение химического потенциала фазы σ (кристаллиты – фаза 1, аморфная матрица – фаза 2).

В работе [13] величина

$$\alpha = \frac{g_1(T, t)}{2k_B T} = \frac{f(T, t)}{T} = a \left(\frac{T_x}{T} - 1 \right) + b \frac{T_x t_x}{T} \left(\frac{t}{t_x} - 1 \right) + c \frac{T_x}{T}, \quad (2)$$

где $a = -\partial f(T_x, t_x) / \partial T$; $b T_x = \partial f(T_x, t_x) / \partial t$; $c T_x = f(T_x, t_x)$; T_x и t_x – соответственно температура и время, при которых на графиках функции (1) наблюдаются точки перегиба.

Выясним условия, при которых уравнение (1) переходит в формулу модели КДМА, для чего преобразуем его к виду

$$x_1 = \frac{1}{2} [1 - \text{th} \alpha] = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\text{sh} \alpha}{\text{ch} \alpha} \right] = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{e^\alpha - e^{-\alpha}}{e^\alpha + e^{-\alpha}} \right] = \frac{1}{2} \frac{2e^{-\alpha}}{e^\alpha + e^{-\alpha}} = \frac{1}{1 + e^{2\alpha}}. \quad (3)$$

При выполнении сильного неравенства $e^{2\alpha} \ll 1$ воспользуемся разложением в ряд Маклорена функции $\frac{1}{1+x} \approx 1 - x$ [14, с. 678] с ограничением ряда линейным членом. Тогда функция x_1 принимает вид

$$x_1 = \frac{1}{1 + e^{2\alpha}} \approx 1 - \exp(2\alpha). \quad (4)$$

Сравнение (4) с равенством (4.11) [1, с. 54] модели КДМА в формулировке Аврами приводит к соотношению (показатель степени $3 \leq n \leq 4$)

$$2\alpha = -k(T, t)t^n, \quad (5)$$

т.е. функция $f(T, t)$ из (2) равна

$$f(T, t) = -\frac{1}{2} k(T, t) T t^n. \quad (6)$$

Таким образом, феноменологические коэффициенты a , b и c в разложении (2) задаются формулами

$$a = -\left. \frac{\partial f(T, t)}{\partial T} \right|_{T=T_x; t=t_x} = -\left(1 + \left. \frac{\partial \ln k}{\partial \ln T} \right|_{T=T_x; t=t_x} \right) \frac{f(T_x, t_x)}{T_x}, \quad (7)$$

$$b = \frac{1}{T_x} \left. \frac{\partial f(T, t)}{\partial T} \right|_{T=T_x; t=t_x} = \left(n + \left. \frac{\partial \ln k}{\partial \ln T} \right|_{T=T_x; t=t_x} \right) \frac{f(T_x, t_x)}{T_x t_x}, \quad (8)$$

$$c = \frac{f(T_x, t_x)}{T_x} = -\frac{1}{2} k(T_x, t_x) t_x^n. \quad (9)$$

Тогда разложение (2) можно переписать в виде

$$\frac{g_1}{2k_B T} = c \left[\beta_1 \left(\frac{T_x}{T} - 1 \right) + \beta_2 \left(\frac{t}{t_x} - 1 \right) + \beta_3 \right], \quad (10)$$

здесь коэффициенты $\beta_1 = -\left(1 + \left. \frac{\partial \ln k}{\partial \ln T} \right|_{T=T_x; t=t_x} \right)$, $\beta_2 = \frac{T_x}{T} \left(n + \left. \frac{\partial \ln k}{\partial \ln t} \right|_{T=T_x; t=t_x} \right)$ и $\beta_3 = \frac{T_x}{T}$.

Из формулы (10) видно, что при стремлении кинетического коэффициента $k(T, t)$ к нулю в точке (T_x, t_x) доля объема, в котором произошло фазовое превращение, по модели Аврами становится равной 1. В модели идеальных фаз [13] равновесный параметр порядка $\eta_0 = x_1 - x_2 = -\text{th} \left(\frac{g_1(T, t)}{2k_B T} \right)$ обращается в нуль, что соответствует равенству объемных долей кристаллической и аморфной фаз (формула (1)): $x_1 = x_2 = 0.5$. Это противоречие разрешимо тогда, когда коэффициент $k(T_x, t_x) \neq 0$, т.е. все коэффициенты a , b , c отличны от нуля. Отметим, что параметр β_1 обращается в нуль при выполнении равенства

$\left. \frac{\partial \ln k}{\partial \ln T} \right|_{T=T_x; t=t_x} = -1$, а параметр β_2 – при $\left. \frac{\partial \ln k}{\partial \ln t} \right|_{T=T_x; t=t_x} = -n$. Этим случаям

отвечают различные типы кристаллизации:

Тип 1. $\beta_1 \neq 0, \beta_2 = 0, \beta_3 \neq 0$. Формула (10) приобретает вид

$$\frac{g_1}{2k_B T} = c\beta_1 \left(\frac{\beta_1 + 1}{\beta_1} \frac{T_x}{T} - 1 \right), \quad (11)$$

который при выполнении сильного неравенства $\beta_1 \gg 1 \Rightarrow \frac{\beta_1 + 1}{\beta_1} \approx 1$ соответствует типу 1 из работы [13]. Следовательно, в этом случае параметр $a = c\beta_1$.

Тип 2. $\beta_1 = 0, \beta_2 \neq 0, \beta_3 \neq 0$. Равенство (10) задается выражением

$$\frac{g_1}{2k_B T} = c(\beta_2 - \beta_3) \left(\frac{\beta_2}{\beta_2 - \beta_3} \frac{t}{t_x} - 1 \right). \quad (12)$$

Если справедливо неравенство $\beta_2 \gg \beta_3 \Rightarrow \frac{\beta_2}{\beta_2 - \beta_3} \approx 1$ (или $n + \frac{\partial \ln k}{\partial \ln T} \Big|_{T=T_x; t=t_x} \gg 1$),

то происходит «изотермическая» кристаллизация по типу 2 из работы [13], а параметр $b_1 = c\beta_2$.

Таким образом, сравнение результатов работ [13] и [1,10] позволяет связать параметры термодинамической модели с кинетическими коэффициентами, чтобы определять феноменологические параметры модели [13] по экспериментальным данным и прогнозировать температурные изменения объемных долей фаз.

Кроме того, в рамках модели [13] не выяснена роль «свободного» объема в сосуществовании локальных областей с различными фазовыми состояниями.

2. Влияние «фазы пустоты» на упорядочение аморфной матрицы

Пусть металлическое стекло $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ состоит из локально-равновесных областей. Для них справедливы все формулы равновесной термодинамики, но обобщенные координаты и потенциалы, а также характеристические функции системы зависят от времени и пространственного аргумента. Кроме того, каждая область представляет гомогенную часть объекта исследования, т.е. находится в строго определенном фазовом состоянии.

Особенностью любого аморфного материала является наличие в нем объема V_0 , свободного от частиц. Согласно [15] часть объема системы, которая занята небольшим числом корпускул того или иного вещества, будем называть «фазой пустоты». При дискретном подходе «свободный» объем образца заполняется квазичастицами, которые назовем «кавитонами» (от итальянского «cavità» – пустота, пустотность). Тогда любая среда будет плотно упакована атомами (молекулами) и кавитонами. Например, если объемная доля кавитонов и их число значительно меньше объемной доли и числа частиц, то среда находится в кристаллическом состоянии, при этом кавитон, который замещает частицу в узле кристаллической решетки, называют вакансией. Если объемная доля кавитонов невелика, но их число сопоставимо с числом корпускул, то локальная область принадлежит аморфной матрице, или содержит «замо-

роженную» жидкую фазу. В случае, когда объемная доля кавитонов и их число значительно превышают объемную долю и число атомов, то область находится в «замороженном» разреженном состоянии, или образует «фазу пустоты». Следовательно, локальная область аморфного материала находится в одном из 3 фазовых состояний: кристаллическом (кристаллиты – фаза 1); «замороженном» жидком (аморфная матрица – фаза 2); газовом («фаза пустоты» – фаза 3).

Изменение объемных долей фаз происходит двумя способами. Первый связан с индивидуальным ростом соответствующих локальных областей. Второй способ определяется синергетической реакцией локальных областей системы с одинаковым фазовым состоянием, приводящей к их слиянию (образуется зернистоподобная структура) и вытеснению из объема системы «фазы пустоты».

Следует подчеркнуть, что равновесность локальных областей материала не обеспечивает автоматически равновесные значения характеристик элементов, образующих объект. Поэтому рассмотрим равновесную (химический потенциал кавитонов равен нулю: $\mu_0 = 0$) и неравновесную ($\mu_0 \neq 0$) «фазы пустоты».

1. *Равновесная «фаза пустоты».* Так как объемная доля кавитонов $x_0 = V_0 / V$ (V – объем системы), объемные доли фаз связаны соотношением

$$x_1 + x_2 + x_0 = 1 \Rightarrow x_1 + x_2 = 1 - x_0 = v. \quad (13)$$

Для термодинамически равновесных кавитонов их химический потенциал равен нулю, т.е. выполняются равенства

$$\mu_0(P, T) = \mu_{00}(P, T) + k_B T \ln x_0(P, T) = 0, \quad (14)$$

где $\mu_{00}(P, T)$ – стандартное значение химического потенциала кавитонов при атмосферном давлении P и комнатной температуре T . Из второго равенства (14) находим, что объемная доля «фазы пустоты»

$$x_0(P, T) = \exp(-\beta \mu_{00}(P, T)), \quad (14a)$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$. Формула (14a) показывает, что при равновесии объемная доля кавитонов определяется давлением P и температурой T .

Вводя в рассмотрение параметр порядка

$$\eta = x_1 - x_2 \quad (15)$$

и учитывая последнее равенство (13), получаем

$$x_1 = (v + \eta) / 2, \quad x_2 = (v - \eta) / 2. \quad (16)$$

Энергия Гиббса из расчета на единицу объема системы

$$\begin{aligned} g &= \mu_{10} x_1 + \mu_{20} x_2 + k_B T (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = \\ &= \frac{1}{2} \{ g_0 v + g_1 \eta + k_B T [(v + \eta) \ln(v + \eta) + (v - \eta) \ln(v - \eta)] \}, \end{aligned} \quad (17)$$

где коэффициенты $g_0 = \mu_{10} + \mu_{20} - 2k_B T \ln 2$, $g_1 = \mu_{10} - \mu_{20}$.

Экстремум функции (17) найдем из системы равенств

$$\left. \frac{dg}{d\eta} \right|_{\eta=\eta_l} = 0 \Rightarrow g_1 + k_B T \ln \left(\frac{v + \eta_l}{v - \eta_l} \right) = 0. \quad (18)$$

После несложных преобразований из (18) следует, что равновесное значение параметра порядка η_l задается формулой подобия

$$\eta_l = -v \operatorname{th} \left(\frac{g_1}{2k_B T} \right) = v \eta_0, \quad (19)$$

а равновесные доли фаз

$$x_1 = \frac{v}{2} \left[1 - \operatorname{th} \left(\frac{g_1}{2k_B T} \right) \right], \quad x_2 = \frac{v}{2} \left[1 + \operatorname{th} \left(\frac{g_1}{2k_B T} \right) \right], \quad x_0 = 1 - v. \quad (20)$$

Таким образом, присутствие в аморфном материале равновесных кавитонов приводит к снижению объемной доли кристаллической фазы, что не соответствует экспериментальным данным. Поэтому перейдем к рассмотрению случая, когда кавитонная подсистема не находится в тепловом равновесии.

2. *Неравновесная подсистема кавитонов*, для которых химический потенциал (14) отличен от нуля. В этом случае помимо параметра порядка η , введенного по формуле (15), определим второй параметр порядка

$$\xi = x_1 - x_0. \quad (21)$$

Параметры η и ξ являются независимыми аргументами энергии Гиббса (17) с учетом энергетического вклада кавитонов.

Объемные доли фаз связаны с ними соотношениями

$$x_1 = (1 + \eta + \xi) / 3, \quad x_2 = (1 - 2\eta + \xi) / 3, \quad x_0 = (1 + \eta - 2\xi) / 3, \quad (22)$$

а энергия Гиббса локальной области определяется формулой

$$\begin{aligned} g &= \mu_{10} x_1 + \mu_{20} x_2 + \mu_{00} x_0 + k_B T (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_0 \ln x_0) = \\ &= \frac{1}{3} \{ g_0 + g_{11} \eta + g_{12} \xi + k_B T [(1 + \eta + \xi) \ln(1 + \eta + \xi) + \\ &+ (1 - 2\eta + \xi) \ln(1 - 2\eta + \xi) + (1 + \eta - 2\xi) \ln(1 + \eta - 2\xi)] \}, \end{aligned} \quad (23)$$

где коэффициенты $g_0 = \mu_{10} + \mu_{20} + \mu_{00} - 3k_B T \ln 3$, $g_{11} = \mu_{10} - 2\mu_{20} + \mu_{00}$, $g_{12} = \mu_{10} + \mu_{20} - 2\mu_{00}$.

Экстремумы функции (23) определяются системой уравнений

$$\frac{dg}{d\eta} = 0, \quad \frac{dg}{d\xi} = 0, \quad (24)$$

которая в явном виде представляет собой систему нелинейных алгебраических уравнений

$$\frac{(1+\eta+\xi)(1+\eta-2\xi)}{(1-2\eta+\xi)^2} = \lambda_1, \quad \frac{(1+\eta+\xi)(1-2\eta+\xi)}{(1+\eta-2\xi)^2} = \lambda_2, \quad (25)$$

где $\lambda_1 = \exp(-\beta g_{11})$, $\lambda_2 = \exp(-\beta g_{12})$, $\beta = (k_B T)^{-1}$. Разделив первое равенство (25) на второе и выполнив простые преобразования, получим

$$\xi = \psi_0 + \psi_1 \eta, \quad (26)$$

где $\psi_0 = \frac{1-\kappa}{2+\kappa}$, $\psi_1 = \frac{1+2\kappa}{2+\kappa}$, $\kappa = \sqrt[3]{\frac{\lambda_1}{\lambda_2}}$. Подстановка (26) в первое равенство (25) и приведение подобных членов дают квадратное уравнение

$$A\eta^2 + B\eta + C = 0. \quad (27)$$

Здесь коэффициенты

$$A = \lambda_1(\psi_1 - 2)^2 + (\psi_1 + 1)(2\psi_1 - 1),$$

$$B = 2\lambda_1(\psi_0 + 1)(\psi_1 - 2) + (\psi_0 + 1)(2\psi_1 - 1) + (\psi_1 + 1)(2\psi_0 - 1),$$

$$C = \lambda_1(\psi_0 + 1)^2 + (\psi_0 + 1)(2\psi_0 - 1).$$

В зависимости от знака дискриминанта $D = B^2 - 4AC$ уравнение (27): 1) не имеет корней ($D < 0$); 2) имеет два совпадающих корня $\eta_{1,2} = -\frac{B}{2A}$ ($D = 0$); 3) имеет два различающихся корня

$$\eta_{1,2} = \frac{-B \mp \sqrt{D}}{2A} \quad (D > 0). \quad (28)$$

Первые два случая не описывают экспериментальное изменение объемной доли кристаллической фазы при любых значениях параметров. При $D > 0$ физический смысл имеет корень $\eta_1 = \frac{-B - \sqrt{D}}{2A}$, так как второй корень приводит к значениям объемной доли фазы 1 вне интервала $[0; 1]$.

Представим параметры κ и λ_1 в виде

$$\kappa = \exp \left[a_1 \left(\frac{T_{xx}}{T} - 1 \right) \right], \quad (29)$$

$$\lambda_1 = \exp \left[a_2 \left(\frac{T_{xx}}{T} - 1 \right) \right], \quad (30)$$

где a_1 и a_2 определены из сравнения теоретических и экспериментальных кривых для металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, полученного при скорости

нагрева $q = 80$ K/min: $a_1 = 15.0$, $a_2 = -279.809$, $T_{xx} = 694.6$ (рис. 1). На рис. 2 показаны температурные зависимости объемных долей фаз, а на рис. 3 – графики параметров порядка $\eta_1(T)$ и $\xi_1(T)$ в $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

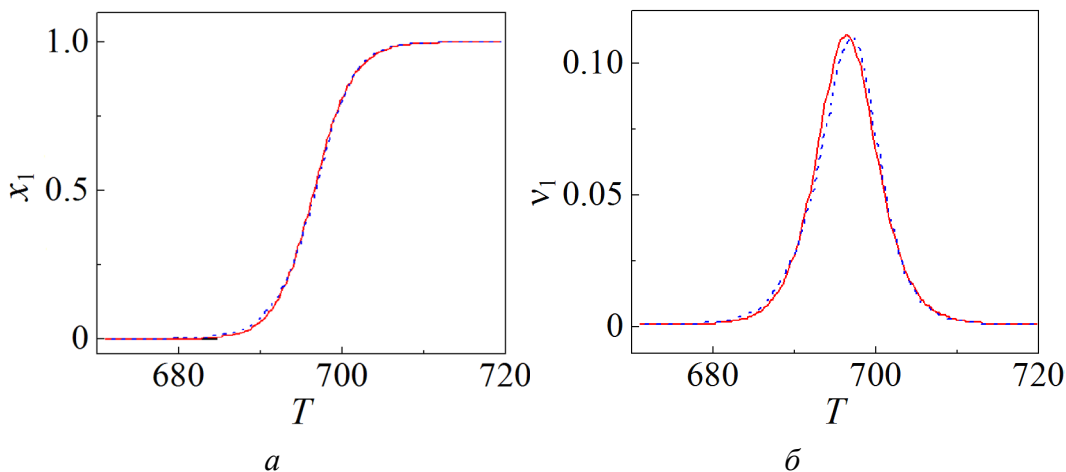


Рис. 1. Зависимость объемной доли фазы 1 (а) и скорости ее изменения (б) от температуры при скорости нагрева аморфного материала 80 K/min: — — теория, — эксперимент

Присутствие «фазы пустоты» в металлическом стекле существенно влияет на вид температурных зависимостей объемных долей фаз и скоростей их изменения. Кавитоны изменяют характеристики локальных областей материала как в окрестности термодинамического равновесия, так и вдали от него. Равновесная «фаза пустоты» не дает вклада в энергию Гиббса и снижает объемную долю закристаллизованного вещества, что противоречит экспериментальным данным.

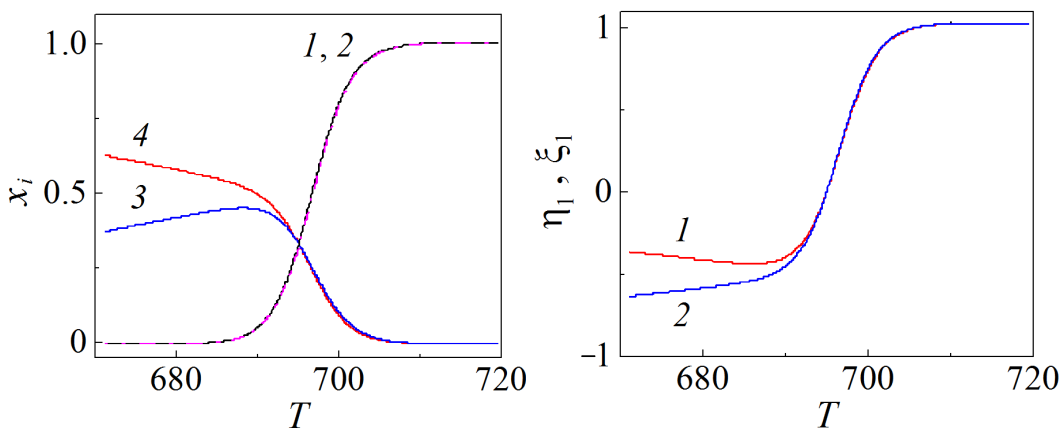


Рис. 2. Зависимости объемных долей фаз в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ от температуры: 1 – x_1 по формуле (1); 2 – x_1 (22); 3 – x_2 (15); 4 – x_0 (21)

Рис. 3. Изменения параметров порядка η_1 (1) и ξ_1 (2) металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в зависимости от температуры

Неравновесность кавитонной подсистемы приводит к появлению в энергии Гиббса дополнительного слагаемого и оказывает влияние на процесс кристаллизации, что проявляется в снижении температуры, при которой наблюдается перегиб графика объемной доли фазы 1, а также в усложнении вида теоретических формул для расчета объемной доли кристаллитов и скорости ее изменения.

Выводы

1. Показано, что феноменологические параметры a , b и c ранее предложенной простейшей термодинамической модели [13] могут определяться по экспериментальным массивам данных о кинетике процесса кристаллизации в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, что повышает прогностические возможности модели [13].

2. Установлено, что равновесная «фаза пустоты» понижает объемную долю кристаллической фазы, не внося вклада в энергию Гиббса, что противоречит экспериментальным результатам.

3. Продемонстрировано, что учет наличия неравновесных кавитонов в аморфном материале $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ приводит к дополнительному вкладу в энергию Гиббса, вызывающему смещение температуры T_x , при которой наблюдаются: перегиб графика объемной доли фазы 1, усложнение расчетных формул модели без увеличения точности вычислений, возрастание доли закристаллизовавшегося вещества при температуре T_x ($x_1(T_x) = 0.513$).

Авторы искренне признательны д-ру ф.-м. н. В.И. Ткачу за предоставленные экспериментальные данные по аморфному сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

1. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
2. В.П. Скрипов, В.П. Коверда, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, Наука, Москва (1984).
3. Б.Я. Любов, Кинетическая теория фазовых превращений, Металлургия, Москва (1969).
4. Б.Я. Любов, Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах, Наука, Москва (1981).
5. Б.Я. Любов, Диффузионные изменения дефектной структуры твердых тел, Металлургия, Москва (1985).
6. М. Фольмер, Кинетика образования новой фазы, Наука, Москва (1986).
7. К.П. Гуров, Е.А. Смирнов, А.Н. Шабалин, Диффузия и кинетика фазовых превращений в металлах и сплавах, МИФИ, Москва (1990).
8. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. матем. № 3, 355 (1937).
9. W.A. Johnson, R.E. Mehl, Trans. Amer. Inst. Min. Met. **135**, 416 (1939).
10. M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
11. О.В. Коваленко, С.Г. Рассолов, ФТВД **28**, № 1, 76 (2018).
12. S.V. Vasiliev, V.I. Tkatch, A.S. Aronin, O.V. Kovalenko, S.G. Rassolov, J. of Alloys and Compounds (2018); DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.02.059.

13. С.В. Терехов, ФТВД **28**, № 1, 54 (2018).
14. М.Я. Выгодский, Справочник по высшей математике, АСТ: Астрель, Москва (2006).
15. В.И. Фистуль, В.И. Петровский, Н.С. Рытова, П.М. Гринштейн, Физика и техника полупроводников **13**, 1402 (1979).

S.V. Terekhov, A.I. Limanovsky

«PHASE OF EMPTINESS» AND BLURRED PHASE TRANSITION

A relation between the simplest thermodynamics model of crystallization in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metal glass offered before and the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami (KJMA) model is shown. The effect of the «phase of emptiness» on temperature and time dependences of the volume fractions of phases in an amorphous material is studied. It is found that equilibrium of this subsystem conflicts with the experimental data. Vice versa, non-equilibrium state results in an adequate coincidence between modeling and experimental data.

Keywords: model, Gibbs energy, chemical potential, volume fraction, metal glass, order parameter, «phase of emptiness»

Fig. 1. Temperature dependence of the volume fraction of phase 1 (a) and the rate of the change (ϕ) at the amorphous material heating rate of 80 K/min: — — theory, — experiment

Fig. 2. Temperature dependences of the volume fraction of phases in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metal glass: 1 — x_1 by formula (1); 2 — x_1 (22); 3 — x_2 (15); 4 — x_0 (21)

Fig. 3. Temperature dependences of the order parameters of the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metal glass η_1 (1) and ξ_1 (2)

PACS: 03.65.-w, 02.30.Ir

I.B. Krasnyuk

WAVE PACKETS OF TURBULENT TYPE IN NONLINEAR BOUNDARY PROBLEMS OF QUANTUM MECHANICS

Donetsk Institute for Physics and Technology

Received May 30, 2018

An initial boundary value problem for the linear Schrödinger equation with nonlinear functional boundary conditions is considered. It is shown that an attractor of the problem contains periodic piecewise constant functions on the complex plane with a finite number of the points of discontinuities on a period. The method of reduction of the problem to a system of integro-difference equations has been applied. Applications to optical resonators with feedback have been considered. The elements of the attractor can be interpreted as white and black solitons in nonlinear optics.

Keywords: Schrödinger equation, functional two points boundary conditions, asymptotic periodic piecewise constant distributions of relaxation type

Introduction

In this paper, an initial boundary value problem (IBVP) is considered, which describes dynamics of two free particles characterized by opposite impulses that are placed into a quantum box. Thus, we analyze the dynamics of a kicked charged particle moving in a double-well or a more complex potential which is placed at flat walls of the box. In [1], a deterministic version of classical Langevin problem has been studied, where the movement of a charged particle in a double-well potential is analyzed. It is shown that the Langevin problem can be reduced to the study of a family of iterated function systems containing a complex logistic map. This result provides physical meaning for the Julia set. Similar approach [2] is applied to the study of the initial value boundary problem for the Liouville equation with nonlinear dynamic boundary conditions. The problem describes a velocity of time evolution of the probability of particles at walls that confine the particles. Note that these velocities are nonlinear functions of the density of the probability of particles that occupy flat walls. The attractor of the problem has been constructed. This attractor contains periodic piecewise constant functions with finite, countable or uncountable (homeomorphic to the Cantor set) lines of discontinuities on a period, which propagate along the characteristics of the Liouville equation. Such elements of the attractor are called the limit generalized distributions of relaxation of pre-turbulent and turbulent type, with respect to the Sharkovsky classification [3]. In the present paper, we expand the results reported

in [1,2] to the IBVP, where the motion of free particles characterized by different impulses is described by the generalised Shrödinger-type equations. The related operators are linear with small parameters, and with symbols that are polynomial functions

$$P_n(p) = \sum_{j=0}^n a_j p^j, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

Here, $p \in R$, p corresponds to the operator $\hat{p} = -i\hbar d/dx$, where $\hbar > 0$ is a small parameter. If $n = 2$ then we deal with the Shrödinger equation. Let us define

$$\hat{E} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (2)$$

and consider the uncoupled system of equations

$$(-\hat{E} + P_n^1(\hat{p}))y_k(x, t) = 0, \quad k = 1, 2. \quad (3)$$

Let initial conditions to be of a special form

$$y_k(x, 0) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \alpha_k x\right). \quad (4)$$

Then we can find a solution in the form

$$y_1(x, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \lambda_1^1 x + \lambda_1^2 t\right), \quad y_2(x, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \lambda_2^1 x + \lambda_2^2 t\right) \quad (5)$$

where $\lambda_i^j \in R$, $i, j = 1, 2$.

The corresponding initial problem has been solved in [4], where it is shown that the problem may be reduced to the Hamilton–Jacobi equations

$$\lambda_2^1 + P_n^1(\lambda_1^1) = 0, \quad \lambda_2^2 + P_n^1(\lambda_1^2) = 0 \quad (6)$$

and to a system of transport equations, respectively:

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \frac{\partial P_n^1(\lambda_1^1)}{\partial p} \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} = 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial t} + \frac{\partial P_n^2(\lambda_2^1)}{\partial p} \frac{\partial \varphi_2}{\partial x} = 0. \quad (8)$$

Let us define

$$\frac{\partial P_n^1(\lambda_1^1)}{\partial p} = \lambda_1, \quad \frac{\partial P_n^2(\lambda_2^1)}{\partial p} = \lambda_2. \quad (9)$$

Then

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \lambda_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} = 0, \quad (10)$$

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial t} + \lambda_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial x} = 0 \quad (11)$$

where we assume that $\lambda_1 > 0$ and $\lambda_2 < 0$.

Now we consider functional boundary conditions

$$\varphi_1(0, t) = \varphi_2(0, t), \quad \varphi_2(l, t) = \Phi(\varphi_1(l, t)). \quad (12)$$

Integration of these ODEs along the characteristics with account of boundary conditions (12) results in the relations:

$$\begin{aligned} \varphi_1(l, t) &= \varphi_1(0, t - l/\lambda_1) = \varphi_2(0, t - l/\lambda_1) = \\ &= \varphi_1(l, t - l/\lambda_1 - l/\lambda_2) = \Phi(\varphi_1(l, t - l/\lambda_1) - l/\lambda_2). \end{aligned} \quad (13)$$

Define $\Delta = l/\lambda_1 + l/\lambda_2$. Then it follows from (13) that

$$\varphi_1(l, t) = \Phi(\varphi_1(l, t - \Delta)). \quad (14)$$

The solutions of (14) can be found by step-by-step iteration of the initial function $h_1(t)$ over $[-\Delta, 0)$. Let us define $y(t) = \varphi_1(l, t)$. Then $h_1(t)$ can be determined by the method of characteristics, so that $y(t) = \varphi(t) = \varphi_1(t)$ for $t \in [-l/\lambda_2, 0)$ and $\varphi(t) = \varphi_2(t) = \varphi_1(t)$, $t \in [0, l/\lambda_1)$ (see [5], Fig. 85).

1. Hamilton–Jacobi equations

The Hamilton–Jacobi equations have solutions

$$\lambda_1^1 = \alpha_1, \quad \lambda_1^2 = -P_n^1(\alpha_2), \quad \lambda_2^1 = \alpha_1, \quad \lambda_2^2 = -P_n^2(\alpha_2). \quad (15)$$

Thus

$$S_k(x, t) = \alpha_k x - P_n^k(\alpha_k) t, \quad k = 1, 2. \quad (16)$$

For the solvability of the IBVP we should assume that

$$\frac{\partial P_n^1(\lambda_1^1)}{\partial p} < 0. \quad (17)$$

Now for the Hamilton–Jacobi equations,

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + P_n^k\left(\frac{\partial S_1}{\partial t}\right) = 0, \quad k = 1, 2, \quad (18)$$

we postulate the periodic boundary conditions

$$S_1(0, t) = S_1(l, t), \quad S_2(0, t) = S_2(l, t) \quad t > 0, \quad (19)$$

$$S_1(x, 0) = S_1^0(x), \quad S_2(x, 0) = S_1^l(x), \quad 0 < x < l. \quad (20)$$

Next, we extended the initial conditions to $x \in R$ l -periodically. In this case, solutions of the initial problem for a phase will be a solution of the boundary problem with the aid of periodical extension of the linear phases $S_1(\zeta)$, $S_1(\eta)$, where

$$S_k(x, t) = \alpha_1 x - P_n^k(\alpha_1)t, \quad k = 1, 2, \quad n = 0, 1, \dots \quad (21)$$

2. WKB-approximation with a complex phase

Thus, we consider IBVP for two linear PDEs with the symbols, which are polynomial of order $n = 2, 3, \dots$ [6] and with nonlinear functional or dynamic boundary conditions. For example, for $n = 2$ we have two uncoupled Shrödinger equations. The boundary conditions represent the relations between amplitudes and phases of (in) and (out) waves at the walls of the quantum box. We consider 1D case, but the results may be generalized on 3D case. It should be noted that the boundary conditions include a phase-dependent exponential factor. The initial conditions have the form

$$u(x, t, h) = A(\omega) \left[\varphi_0(x, t) e^{i\omega S_1(x, t)} e^{-i\omega S_2(x, t)} + O(1/\omega) \right] \quad (22)$$

where $S_1, S_2 \geq 0$, φ_0 are smooth functions. If

$$S(x, t) = S_1(x, t) + iS_2(x, t), \quad \omega = 1/h \quad (23)$$

then a solution of (22) has the form

$$u(x, t, h) = A(1/h) \left(\varphi_0(x, t) e^{\frac{i}{h} S(x, t)} + O(h) \right). \quad (24)$$

The solutions are called WKB-solutions. Here, $h > 0$ is a small parameter. It means that we consider high-frequency approximation or approximation of geometric optics, that is called sometimes the approximation of thin laser beams. That is, for each fixed $t > 0$, a solution is «localized» in the vicinity of some curve (see [7, p. 33]). The motivation of the introduction of a small parameter $h > 0$ or «inner Planck constant» is that asymptotic solutions of this equations ($h \rightarrow 0$) are used for the quantization ([7, p. 31]). The construction of the asymptotic solutions can be provided by the method of reduction of the problem of a system of equations of quantum mechanics to a system of equations of classic mechanics: to the Hamilton–Jacobi equations for phases and transport equations or Liouville equations for amplitudes.

The construction of complex solutions of these equations of quantum mechanics for infinitely thin laser beams allows writing WKB-solutions in the form

$$u_k(x, t, h) = e^{iS_k/h} \sum_{j=0}^m \varphi_j^k(x, t) h^j, \quad k = 1, 2 \quad (25)$$

where S_k and $\varphi_j^k(x, t)$ are solutions of the Hamilton–Jacobi equations and Liouville equations.

Note that the Hamilton–Jacobi equations can be solved exactly. The zero approximation can be determined with accuracy $O(\hbar^2)$ and one is a real function, but another functions admit imaginary corrections to a phase, that is for each next $\pi/2$.

In the present paper, this method of reduction is applied to the boundary problems of quantum mechanics. The results can be transferred to problems of nonlinear optics, to the Ginzburg–Landau equations for a two-component order parameter: an example is the system of the Gor'kov equations, which describes the density of Cooper pairs in superconductors of type 2 [9], and so on.

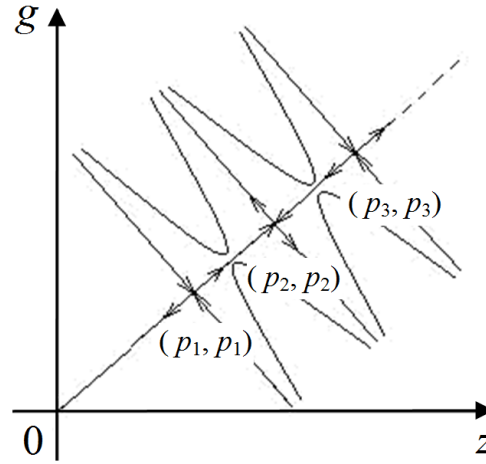


Fig. 1. The trajectories of hyperbolic dynamical systems with attractive and saddle points in a plane

$$u^1(0, t) = \lambda_1 u^2(0, t), \quad u^2(l, t) = \lambda_2 u^2(l, t), \quad t > 0. \quad (26)$$

Let us consider a system of partial differential equations with constant coefficients which have polynomial symbols

$$P_n(p) = \sum_{j=0}^n a_j p^j \quad (27)$$

where $P_n(p)$ is a polynomial of variable $p \in R^1$ of power $n = 1, 2, \dots$. Formally, the transformation of variable p into operator $\hat{p} = -\hbar d/dx$ results in the differential operator (27):

$$P_n(\hat{p}) = P_n\left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) = \sum_{j=0}^n a_j (-i\hbar)^j \frac{d^j}{(dx)^j} \quad (28)$$

with constant coefficients.

$$\left(-\hat{E}_k + P_n^k(\hat{p})\right)\phi(x, t) = 0, \quad k = 1, 2 \quad (29)$$

where $\hat{E} = i\hbar \partial/\partial t$.

3. Beck's type boundary conditions

We consider the functional boundary conditions

$$\phi_1(0, t, h) = S_1(\phi_2(0, t, h)), \quad \phi_2(0, t, h) = S_2(\phi_2(0, t, h)) \quad (30)$$

and the initial conditions

$$\phi_1(x, 0, h) = h_1(x, h), \quad \phi_2(x, 0, h) = h_2(x, h) \quad (31)$$

where $S_1, S_2 : R \rightarrow R$ are given functions. As follows from [1], such boundary conditions can describe the dynamics of a kicked free particle moving in quantum box with a double-well surface potentials. The related classical case is considered in [9]. Indeed, as noted by Beck [1], «Though we will usually call the dynamical variable in our equations the velocity of a particle», our approach is much more general. Double-well potentials have many applications in physics, in subject areas as diverse as chemical kinetics, non-equilibrium thermodynamics, elementary particle physics and cosmology.

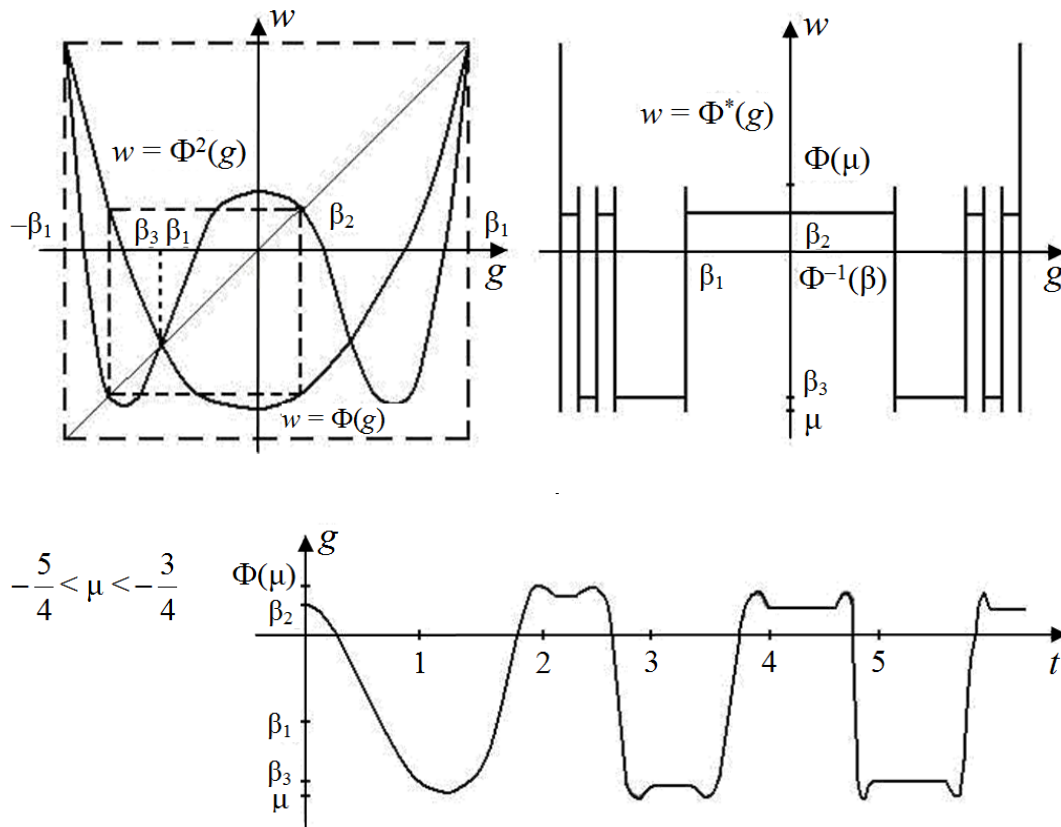


Fig. 2. Limit solutions of relaxation type

Really, at time t , a free particle gets a strength $c = a + ib$ in x -direction. Consider the velocity $v^-(t) = (u^-(t), w^-(t))$ and $v^+(t) = (u^+(t), w^+(t))$ before and after the kick. Then we have

$$u^+ = u^- + a, \quad w^+ = w^- + b \quad (32)$$

that is equivalent to

$$z^+ = z^- + c \quad (33)$$

where $c = a + ib$ is a complex constant. Next, we assume that the strength is acting at each of two flat walls of the quantum box. Then we can consider a generalization of (33) in a nonlinear case so that

$$\psi_1(0, t) = \Phi(\psi_2(0, t)), \quad \psi_2(l, t) = \Phi(\psi_1(l, t)) \quad (34)$$

where $\Phi: I \rightarrow I$ is a given function. I is an open bounded interval. Here, $\Psi_1 = z^+$ and $\Psi_1 = z^-$. The index (\pm) labels quantities before $(-)$ and after $(+)$ the kick. If $\Phi := Id$, where Id is an identical map, we obtain linear boundary conditions of type (33).

It is shown in [1] that in an unbounded homogeneous space, complex nonlinear mappings Φ arise as stroboscopic mappings of certain classical particle dynamics. In a sense, that is the deterministic version of a typical Langevin problem. Generalization of [1] is considered in [2] by the example of 2D initial boundary value problem for the Liouville equation with nonlinear dynamic boundary conditions which describes the velocity of time evolution of the probability of particles at the walls that confine the particles. These velocities are nonlinear functions of the density of the probability of occupation of the flat walls. The attractor of the problem has been constructed. This attractor contains periodic piecewise constant functions with finite, countable or uncountable points of discontinuities per a period, which propagates along the characteristics of the Liouville equation. Such elements of the attractor are called distributions of relaxation of pre-turbulent and turbulent type, respectively. There are also random distributions of particles, which can be produced by the nonlinear feedback at the walls. The results has been obtained by the reduction of the problem to dynamical system which is described by system of difference equations depending on coordinates and momenta. It is shown that a change in these parameters results in period-doubling bifurcations of elements of the attractor on a 4-dimensional torus. The problem is solved in the class of quasi-periodic functions.

The main contribution to the behaviour of solutions of IBVP is made by boundary conditions in complex space because we assume that the equations of quantum mechanics are linear. Next, these equations can be reduced in WKB-approximation to a canonical system, which represents coupled system of the Hamilton–Jacobi and transport equations for the phases and amplitudes, respectively. The problem is reduction of the boundary conditions for the quantum equation to the boundary conditions for classical canonical equations. A similar example has been done in [1] for the problem which describes the dynamics of a charged particle moving in some arbitrary potential and magnetic field under the influence of kicks.

4. Decomposition on amplitudes and phases

In this section, the problem of decomposition of density u is discussed:

$$u = u_1 e^{i\tau S_1} + \dots + u_k e^{i\tau S_k} \quad (35)$$

where $\tau = 1/h$. Phases S_j should be found. If $j = 1$ then we have the known WKB-decomposition. If there is a unique term in the series then only the phase factor

appears. But for many terms, the choice of relative phases for the Cauchy problem is important. Special procedure for the determination of phases is presented below.

We begin with the Cauchy problem. Let the solution be

$$u(x, t) = \sum_{l=0}^{\infty} h^l \phi_l(x, t). \quad (36)$$

As an example, we consider the initial problem

$$(\hat{E} + \hat{P}_n) \psi(x, t) = 0, \quad (37)$$

$$\psi(x, 0) = e^{ih(\lambda_1 x + \lambda_2 t)} \phi_0 x. \quad (38)$$

The solutions are

$$y(x, t) = e^{ih(\lambda_1 x + \lambda_2 t)} \phi(x, t). \quad (39)$$

Substituting (39) into equation

$$\left[-ih \frac{\partial}{\partial t} + P_n \left(-ih \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] y(x, t) = 0, \quad (40)$$

we get

$$\left[\left(\lambda_2 - ih \frac{\partial}{\partial t} \right) + P_n \left(\lambda_1 - ih \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \phi(x, t) = 0. \quad (41)$$

The initial conditions are

$$y(x, 0) = e^{\frac{i}{h} \lambda_1 x} \phi(x, 0) = e^{\frac{i}{h} \alpha x} \phi_0(x). \quad (42)$$

It follows from (42) that

$$\lambda_1 = \alpha, \quad \phi(x, 0) = \phi_0(x). \quad (43)$$

Now we note that the term

$$\left(\lambda_2 - ih \frac{\partial}{\partial t} \right) + P_n \left(\lambda_1 - ih \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (44)$$

may be obtained from the function

$$(\lambda_2 - ihE') + P_n(\lambda_1 - ihp') \quad (45)$$

by formal transformation $E' \rightarrow \partial/\partial x$. Now we expand functional (45) into a Taylor series in terms of h so that

$$\begin{aligned} F(h) = \sum_{k=0}^n \frac{h^k}{k!} \frac{d^k}{dh^k} F(h) \Big|_{h=0} &= (\lambda_2 + P_n(\lambda_1)) + \\ &+ h \left(-iE' - \frac{\partial P_n}{\partial p}(\lambda_1) p' \right) + \sum_{k=2}^n \frac{h^k}{\partial p^k} (-i)^k \frac{\partial^k P_n}{\partial p^k}(\lambda_1) (P')^k. \end{aligned} \quad (46)$$

After transformations $E' \rightarrow \frac{\partial}{\partial t}$ and $p' \rightarrow \frac{\partial}{\partial x}$

$$\begin{aligned} & \left(\lambda_2 - ih \frac{\partial}{\partial t} + P_n \left(\lambda_1 ih \frac{\partial}{\partial x} \right) \right) = (\lambda_2 + P_n(\lambda_1)) - \\ & - ih \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial P_n}{\partial p}(\lambda_1) \frac{\partial}{\partial x} \right) + \sum_{k=2}^n \frac{(-ih)^k}{k!} \frac{\partial^k P_n}{\partial p^k}(\lambda_1) \frac{\partial^k}{\partial x^k}. \end{aligned} \quad (47)$$

Relation (47) can be rewritten as

$$\begin{aligned} & (\lambda_2 + P_n(\lambda_1))\phi(x, t) - ih \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial P_n}{\partial p}(\lambda_1) \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right) + \\ & + \sum_{k=2}^n \frac{(-ih)^k}{k!} \frac{\partial^k P_n}{\partial p^k}(\lambda_1) \frac{\partial^k \phi(x, t)}{\partial x^k} = 0. \end{aligned} \quad (48)$$

The exact solution of the problem cannot be derived from (47) by the choice of constants λ_1, λ_2 and function $\phi(x, t)$. By setting additional terms in expansion (48) equal to zero, we can get asymptotic solution on h ($h \rightarrow 0$).

Thus we have the equation

$$\lambda_2 + P_n(\lambda_1) = 0 \quad (49)$$

and

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial p}(\lambda_1) \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0. \quad (50)$$

Equation (49) has a solution

$$S(x, t) = \alpha x - P_n(\alpha)t, \quad \lambda_1 = \alpha, \quad \lambda_2 = -P_n(\alpha). \quad (51)$$

Equation (49) can be rewritten in more clear form which is equivalent to (50). Indeed, consider a vector field v at plane (x, t) with coordinates which are independent of x, t . The vector field of this type is

$$v = \left(\frac{\partial P_n^k}{\partial p_k}(\lambda_1), 1 \right), \quad k = 1, 2. \quad (52)$$

It means that there exists a derivative along the trajectories of vector field v in the left-hand part of (50). Then the transport equation is an ODE

$$\frac{d\phi}{dt} = 0 \quad (53)$$

where d/dt is a derivative along the trajectories of the vector field. It follows from (53) that ϕ must be constant along the trajectories. The transport equation allows

obtaining of a solution with accuracy $O(h^2)$. To obtain the succeeding terms of the asymptotic series, we must find $\phi(x, t)$ as a formal power series in h . For ϕ_0 , we obtain the transport equation again. Then the right-hand part of ODE is of order $O(h^2)$ for each integer $s > 0$.

5. Complex transport equations in a first approximation

Next, we consider a function $\phi_1(x, t)$. Then, with accuracy of order $O(h^2)$, we get the equation

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial t} + \frac{\partial P_n}{\partial p}(\lambda_1) \frac{\partial \phi_1}{\partial x} = -\frac{i}{2} \frac{\partial^2 P_n}{\partial p^2}(\lambda_1) \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial x^2}, \quad (54)$$

which can be written as

$$\frac{d\phi_1}{dt} = -\frac{i}{2} \frac{\partial^2 P_n}{\partial p^2}(\lambda_1) \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial x^2} \quad (55)$$

by the definition of d/dt . If $\phi_0(x, t)$ has been determined earlier, the integration of (55) allows obtaining $\phi_1(x, t)$.

Further, we consider the terms of the equation that are of h^3, h^4, \dots by order. Then we obtain a recurrent system of equations, which determine functions $\phi_s(x, t)$. Each successive function can be obtained from the previous one by integration along vector field v .

6. Systems of linear quantum equations with nonlinear boundary conditions

Consider the following system of equations

$$-h \frac{\partial \psi_k}{\partial t} + H_k(x, p, t) \psi_k = 0, \quad k = 1, 2, \quad (56)$$

with the initial conditions

$$\psi_k(x, 0) = e^{i/h} S_0^k(x) \psi_0(x), \quad (57)$$

and the boundary conditions

$$\psi_1 \bar{\psi}_1 = \Phi_1(\psi_2 \bar{\psi}_2) \Big|_{x=0}, \quad \psi_2 \bar{\psi}_2 = \Phi_2(\psi_1 \bar{\psi}_1) \Big|_{x=1} \quad (58)$$

where Φ_1, Φ_2 are assigned functions. Here $\bar{\psi}$ is the quantity conjugated to ψ . The Hamiltonian of the problem $H_k(x, p, t)$ satisfies the estimation

$$\left| D_x^\alpha D_p^\beta H_k(x, p, t) \right| \leq C_{\alpha, \beta} (1 + |x| + |p|)^m \quad (59)$$

where $m > 0$ is a fixed number, α, β are multi-indexes, $C_{\alpha, \beta}$ are constants.

If $H_k = P_n^{(k)}$ then the problem can be reduced to a system of equations with accuracy $O(h^2)$:

$$\frac{\partial \phi_1^0}{\partial t} + \frac{\partial P_n^1}{\partial p}(\lambda_1) \frac{\partial \phi_1^0}{\partial x} = 0, \quad (60)$$

$$\frac{\partial \phi_2^0}{\partial t} + \frac{\partial P_n^2}{\partial p}(\lambda_2) \frac{\partial \phi_2^0}{\partial x} = 0, \quad (61)$$

with the boundary conditions

$$\left| \phi_1^0 \right|^2 = \Phi_1 \left(\left| \phi_2^0 \right|^2 \right) \Big|_{x=0}, \quad \left| \phi_2^0 \right|^2 = \Phi_2 \left(\left| \phi_1^0 \right|^2 \right) \Big|_{x=1} \quad (62)$$

and the initial conditions

$$\phi_k^0(x, 0) = h_k(x), \quad k = 1, 2. \quad (63)$$

A solution has the form

$$u_1^0(x, t) = y(t - x/\lambda_1), \quad u_2^0(x, t) = y(t + x/\lambda_2) \quad (64)$$

where $\lambda_{1,2} \rightarrow \partial P_n^{1,2} / \partial p(\lambda_{1,2})$, $n = 0, 1, 2, \dots$ are coefficients of the related hyperbolic equations. Assume that $\lambda_1 \lambda_2 < 0$. Then we get (see [9,5]):

$$y(t + 2\Delta) = \Phi(y(t)), \quad t \in [-1, \infty), \quad \Delta = l/V_1 + l/V_2 \quad (65)$$

accompanied by the initial condition

$$y(t) \Big|_{[-1,1)} = h(t), \quad (66)$$

where $h(t) = \phi_1(-t)$ at $t \in [-1, 0)$ and $h(t) = \phi_2(-t)$ at $t \in [0, 1)$. A difference equation can be obtained by simple substitution of a solution in form (64) into the boundary conditions. Here Φ belongs to class $C^2(I; I)$, the map is structurally stable. In particular, we can consider well-known unimodal maps [10], for example, the quadratic map $u \mapsto u^2 + \mu$. For some $\mu \in R$, the maps have an infinite number of periodic points. Note that point u and trajectory $O(u)$ are called periodic with period m if $f^{(m)}(u) = u$, $f^{(j)}(u) \neq u$, $0 < j < m$. For example, a periodic trajectory with period 2 contains two points $u_0, u_1 = f(u_0), f^{(2)}(u_0) = u_0, f^{(2)}(u_1) = u_1$. For $\mu = -2$ the map has an invariant measure which is absolutely continuous with respect to the Lebesgue measure. It means that the trajectories of the related dynamical system are «stochastic».

In a structurally stable case we define separator D of Φ as a set $D = \bigcup_{n \geq 0} h^{-n} \bar{P}^-$. Here \bar{P}^- is closer of set P^- where P^- is a set of repelling points of the map. The separator represents a closed set of zero Lebesgue measure nowhere dense on interval I , which is finite, countable or uncountable. In particular, there is the following theorem [5]: D is uncountable if and only if Φ has circles with periods which are different from 2^i ($i = 0, 1, \dots$). Using D , we can con-

construct a set $\Gamma = \tilde{h}^{-1}(D)$ where \tilde{h} depends on the initial data of the boundary problem. In a structurally stable case, $h(t)$ satisfies the condition $h(t) \neq 0$, $t \in \Gamma$. Then topological properties of Γ are identical to the topological properties of separator D . Γ is closed and nowhere dense in $[0; 1]$ with the measure $meas(\Gamma) = 0$. Γ determines a set of the points of 'discontinuities' for the solutions of the canonical system of equations in zero approximation (as $h = 0$).

The main statement of the present paper is that solutions of IBVP for the canonical system of equations are asymptotically stable in Skorohod or Hausdorff metrics if the small parameter $h < h_0$, where h_0 is determined by the parameters of the quantum problem. The Hausdorff metric is well-known. It is the distance between the graphics of solutions in the corresponding topology. This metric is applied to deterministic solutions. The Skorohod metric can be applied to the random solutions which represent an attractor of the problem. The Skorohod metric is [5]:

$$s(v, \tilde{v}) = \sup_{\alpha \in \Lambda} \left\{ \|v \circ \alpha - \tilde{v}\|_{C^0(\Pi, I \times I)} + \|\alpha - Id\|_{C^0(\Pi, \Pi)} \right\} \quad (67)$$

Where Λ is a set of homeomorphisms, Id is identical homeomorphism. Further on, it will be shown that the solutions of the canonical problem are stable in zero approximation with respect to perturbations of the initial and boundary conditions in Skorohod and Hausdorff metrics. It must be noted that there exist a specific «stability» under specific initial conditions, which determine «solitons». Indeed, the initial functions must be taken from an area of attraction in zero approximation. Then it can be proved that in the succeeding approximations, all solutions of an attractive region tend to the limit solution in zero approximation as $t \mapsto \infty$ with accuracy $O(h^2)$, $O(h^3)$ for the first, second approximation, respectively, and so on. In this case, we deal with an approximated attractor of the original IBVP. We can confine ourselves by the approximation with accuracy $O(h)$.

The limit solution can be found, step by step, by the formula

$$p(t) = \Phi^{4m-1} \circ \Phi^\Delta \circ h(t - 2(2m-1)), \quad t \in [4m-3, 4m-1), \quad m = 1, 2, \dots \quad (68)$$

where m is the least common multiple of the periods of attractive circles of the map $\Phi := \Phi_1 \circ \Phi_2$. A set of the points of 'discontinuities' is determined by the formula

$$\Upsilon_{R^+} = \bigcup_{n=1}^{\infty} \{t : t - 2n \in \Gamma\}. \quad (69)$$

7. The first approximation

Consider one of the components $\phi_1(x, t)$ of the system of transport equations. Initially, we selected the terms of order h^2 in the small parameter expansion of the original quantum equations. As a result, we obtain a system of uncoupled linear equations, which determine perturbations for zero approximation with accuracy $O(h^2)$:

$$\frac{\partial \phi_1^1}{\partial t} + \frac{\partial P_n^1}{\partial p}(\lambda_1) \frac{\partial \phi_1^1}{\partial x} = -\frac{i}{2} \frac{\partial^2 P_n^1}{\partial p^2}(\lambda_1) \frac{\partial^2 \phi_0^1}{\partial x^2}, \quad (70)$$

$$\frac{\partial \phi_2^1}{\partial t} + \frac{\partial P_n^2}{\partial p}(\lambda_2) \frac{\partial \phi_2^1}{\partial x} = -\frac{i}{2} \frac{\partial^2 P_n^2}{\partial p^2}(\lambda_2) \frac{\partial^2 \phi_0^2}{\partial x^2}. \quad (71)$$

Complex functions ϕ_1^1, ϕ_2^1 emerge because we use an «incorrect» expansion ([4], formula (19)):

$$\varphi(x, t) \equiv \sum_{j=0}^{\infty} h^j \varphi_j(x, t). \quad (72)$$

The correct expansion is

$$\varphi(x, t) \equiv \sum_{j=0}^{\infty} (ih)^j \varphi_j(x, t). \quad (73)$$

Indeed, it follows from the rigorous theory that general representation of solutions on the characteristics is ([6], p. 79):

$$u = u_0 e^{i\tau S_0} + u_1 e^{i\tau S_1} + \dots + u_k e^{i\tau S_k} \quad (74)$$

where $\tau = 1/h$. The difficulty is that this expression does not coincide with the formula for the choice of phases S_j . If there is only one term in the sum, then this arbitrariness would result only in a rather harmless phase factor. However, in the case of several terms, the choice of the relative phases becomes essential. The correct oscillating terms in (74) are obtained from the projections of semi-density ρ that is a solution of the transport equation multiplied by a constant phase factor. These factors differ by degree i .

This problem can be studied by the example of the Lagrange manifold Λ (see [6], p. 79). To solve of the problem, the method of stationary phase has been applied.

Indeed, the boundary conditions are

$$\phi_1^1 = \Phi_1(\phi_2^1) \Big|_{x=0}, \quad \phi_2^1 = \Phi_2(\phi_1^1) \Big|_{x=l}. \quad (75)$$

The main observation is that the right-hand parts of (70), (71) tend to zero as $t \rightarrow \infty$ for almost all characteristic of the difference equations. Then we may conclude that, as $t \rightarrow \infty$, the solutions of the boundary problem tend to solutions of the non-perturbed equations:

$$\frac{\partial \phi_1^1}{\partial t} + \frac{\partial P_n^1}{\partial p}(\lambda_1) \frac{\partial \phi_1^1}{\partial x} = 0, \quad (76)$$

$$\frac{\partial \phi_2^1}{\partial t} + \frac{\partial P_n^2}{\partial p}(\lambda_2) \frac{\partial \phi_2^1}{\partial x} = 0. \quad (77)$$

Then the problem is reduced to the Sharkovsky problem ([5], p. 247) (without the right-hand parts of the hyperbolic equations) with nonlinear boundary conditions:

$$\phi_1^0 + h\phi_1^1 = \Phi_1(\phi_2^0 + h\phi_2^1)\Big|_{x=0}, \quad \phi_2^0 + h\phi_2^1 = \Phi_2(\phi_1^0 + h\phi_1^1)\Big|_{x=l}. \quad (78)$$

Thus, it follows from (78) that

$$\phi_1^0 + h\phi_1^1 = \Phi_1(\phi_2^0) + h\Phi_1'(\phi_2^0)\phi_2^0\Big|_{x=0}, \quad \phi_2^0 + h\phi_2^1 = \Phi_2(\phi_1^0) + h\Phi_2'(\phi_1^0)\phi_1^0\Big|_{x=l}, \quad (79)$$

8. Asymptotics for the quasi-invariant initial data

If $h = 0$, we obtain the well-known IBVP with typical attractors which represent a piecewise constant periodic function with finite or infinite lines of discontinuities that are located at characteristics of hyperbolic equations. Define, for simplicity, $\phi_1^0 = u_1$, $\phi_2^0 = u_2$. Then we find that

$$\Phi_1 \circ \Phi_2(u_1) = u_1, \quad u_2 = \Phi_2(u_1), \quad \Phi_1(u_2) = u_1. \quad (80)$$

Next we define $u_1(x, 0) \equiv a_1$, where a_1 is a single attractive fixed point on interval I of the map $f := \Phi_1 \circ \Phi_2 : I \rightarrow I$. Put $u_2(x, 0) = \Phi_2(u_1(x, 0))$. Then the problem can be reduced to the difference equation [5]:

$$u_1(t) = f(u_1(t - \Delta)), \quad \Delta = l/V_1 + l/V_2, \quad (81)$$

where V_1, V_2 are coefficients of the hyperbolic equations, $V_1V_2 > 0$. Since $f \in C^2(I, I)$ has a single point $a_1 \in P^+$ where P^+ is a set of attractive fixed points, it follows from (81) that $u_1 \rightarrow a_1$, $u_2 \rightarrow \Phi_2(a_1)$ as $t \rightarrow \infty$. Further, it follows from structural stability of map f that the same statement is true if $(u_1(x, 0), u_2(x, 0)) \in (O_\delta(P^+, \Phi_1(P^+)))$, where O_δ are some neighbourhoods of these points. Next, it is known [5] that if f is monotone (without an extremum) then set $P^+ = (a_1, \dots, a_n)$ is finite. The values of piecewise constant limit function $p \in P^+$ almost at all points except a finite number of «jumps», where the value of p is a «vertical interval». In this case, we deal with the solutions of the relaxation type.

9. Asymptotics of the limit solutions

As a result, the solutions of the transport equations (41), (42) can be represented as

$$\phi_k(x, t) = \phi_0^1 \left(t - \left(P_n^k(\lambda^k) \right)' x \right), \quad k = 1, 2. \quad (82)$$

Then it follows from (82) that the solutions of equations with perturbations can be represented as

$$\phi_k(x, t) = \phi_0^k \left(t - \left(P_n^k(\lambda^k) \right)' x \right) + i h \phi_1^k \left(t - \left(P_n^k \right)' (\lambda_k) x \right), \quad k = 1, 2. \quad (83)$$

The asymptotics of these solutions are

$$\phi_k(x, t) = e^{i\pi/2} h \phi_1^k \left(t - \left(P_n^1 \right)' (\lambda_k) x \right), \quad k = 1, 2. \quad (84)$$

10. The second approximation

In this case, with accuracy $O(h^3)$, we obtain a similar system of equations

$$\frac{\partial \phi_1^2}{\partial t} + \frac{\partial P_n^1}{\partial p}(\lambda_1) \frac{\partial \phi_1^2}{\partial x} = -\frac{i}{2!} \frac{\partial^2 P_n^1}{\partial p^2}(\lambda_1) \frac{\partial^2 \phi_1^1}{\partial x^2} - \frac{i}{3!} \frac{\partial^3 P_n^1}{\partial p^3}(\lambda_1) \frac{\partial^3 \phi_0^1}{\partial x^3}, \quad (85)$$

$$\frac{\partial \phi_2^2}{\partial t} + \frac{\partial P_n^1}{\partial p}(\lambda_1) \frac{\partial \phi_2^2}{\partial x} = -\frac{i}{2!} \frac{\partial^2 P_n^2}{\partial p^2}(\lambda_2) \frac{\partial^2 \phi_2^2}{\partial x^2} - \frac{i}{3!} \frac{\partial^3 P_n^2}{\partial p^3}(\lambda_2) \frac{\partial^3 \phi_0^2}{\partial x^3}. \quad (86)$$

Note that the second derivatives of the zero and first approximations tend to zero as time tends to infinity for almost all points on characteristics. It means that the limit asymptotics can be described by the limit equations:

$$\frac{\partial \phi_1^2}{\partial t} + \frac{\partial P_n^1}{\partial p}(\lambda_1) \frac{\partial \phi_1^2}{\partial x} = -\frac{i}{2!} \frac{\partial^2 P_n^1}{\partial p^2}(\lambda_1) \frac{\partial^2 \phi_0^1}{\partial x^2}, \quad (87)$$

$$\frac{\partial \phi_2^2}{\partial t} + \frac{\partial P_n^1}{\partial p}(\lambda_1) \frac{\partial \phi_2^2}{\partial x} = -\frac{i}{2!} \frac{\partial^2 P_n^2}{\partial p^2}(\lambda_2) \frac{\partial^2 \phi_0^2}{\partial x^2}. \quad (88)$$

Remind that for the succeeding approximations, the boundary conditions have the form

$$\phi_1^0 + h \phi_1^1 + h^2 \phi_1^2 = \Phi_1 \left(\phi_2^0 + h \phi_1^1 + h^2 \phi_2^2 \right) \Big|_{x=0}, \quad (89)$$

$$\phi_2^0 + h \phi_2^1 + h^2 \phi_2^2 = \Phi_2 \left(\phi_1^0 + h \phi_1^1 + h^2 \phi_1^2 \right) \Big|_{x=0}. \quad (90)$$

Then, as above, on the limit solution $(p_1; p_2)$, where $p_1 \in P^+$ and P^+ belongs to a set of attractive points of map $\Phi_1 \circ \Phi_2$, $p_2 = \Phi_2(p_1)$, we obtain linearised boundary conditions (89), (90)

$$\phi_1^1 = \Phi_1'(p_1) \left(\phi_2^1 \Big|_{x=0} \right), \quad \phi_2^1 = \Phi_2'(p_2) \left(\phi_1^1 \Big|_{x=1} \right). \quad (91)$$

Define $\phi_1^2 \mapsto i \phi_1^2$ and $\phi_2^2 \mapsto i \phi_2^2$. As a result, for nonperturbed system (85), (86), we obtain the difference equation

$$\phi_1^2(1, t + \Delta) = \Phi_1'(p) \Phi_2'(p) \left(\phi_1^2(1, t) \right), \quad \Delta = l/V_1 + l/V_2. \quad (92)$$

Since $|\Phi'_1(p)\Phi'_2(p)| < 1$, then $\phi_1^2(1, t) \rightarrow 0$ as $t \rightarrow \infty$. For the non-perturbed system, function Φ_1^1 is of the same properties.

It will be shown below that for the perturbed system, the functions $\phi_1^k(x, t)$, $k = 1, 2$ are of the same properties, too. Formally, it is possible because there is factor $\partial^2 \phi_0^k(x, t) / \partial x^2$, $k = 1, 2$, in the right-hand part of the perturbed system which tends to zero as $t \rightarrow \infty$.

Then, with accuracy $O(h^2)$, we obtain the following system

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} + \frac{\partial P_n^1}{\partial p}(\lambda_1) \frac{\partial u_1}{\partial x} = F_1(\phi_0^1), \quad (93)$$

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} + \frac{\partial P_n^2}{\partial p}(\lambda_2) \frac{\partial u_2}{\partial x} = F_2(\phi_0^1), \quad (94)$$

where $u_1 = \phi_1^1$, $u_2 = \phi_2^1$.

The boundary conditions are

$$u_1 = \Phi'_1(p)u_2|_{x=0}, \quad u_2 = \Phi'_2(p)u_1|_{x=1}. \quad (95)$$

The problem of existence and uniqueness of solutions has been considered in [11]. Next, by integration along the characteristics, we can show that this solution satisfies a system of integro-difference equations:

$$\begin{aligned} u_1(l, t_0) &= u_1(0, t_0 - l/V_1) + V_1 \int_{t_0 - l/V_1}^{t_0} \frac{\partial^2 \phi_0^1}{\partial x^2}(V_1 t - V_1(t_0 - l/V_1), t) dt = \\ &= \Phi_1(u_2(0, t_0 - l/V_1)) + V_1 \int_{t_0 - l/V_1}^{t_0} \frac{\partial^2 \phi_0^1}{\partial x^2}(V_1 t - V_1(t_0 - l/V_1), t) dt = \\ &= \Phi_1 \left(\Phi_2(u_1(0, t_0 - l/V_1 - l/V_2)) + V_2 \int_{t_0 - l/V_1 - l/V_2}^{t_0 - l/V_1} \frac{\partial^2 \phi_0^2}{\partial x^2}(V_2 t - V_2(t_0 - l/V_1), t) dt \right) + \\ &\quad + V_1 \int_{t_0 - l/V_1}^{t_0} \frac{\partial^2 \phi_0^1}{\partial x^2}(V_1 t - V_1(t_0 - l/V_1), t) dt, \end{aligned} \quad (96)$$

$$\begin{aligned} u_2(l, t_0) &= u_2(l, t_0 - l/V_2) + V_2 \int_{t_0 - l/V_2}^{t_0} \frac{\partial^2 \phi_0^2}{\partial x^2}(V_2 t + l/V_2 - t_0, t) dt = \\ &= \Phi_2 \left(\Phi_1(u_2(l, t_0 - l/V_1 - l/V_2)) + V_1 \int_{t_0 - l/V_1 - l/V_2}^{t_0 - l/V_2} \frac{\partial^2 \phi_0^1}{\partial x^2}(V_1(t - t_0 + l/V_2 + l/V_1), t) dt \right) + \end{aligned}$$

$$+ V_2 \int_{t_0-l/V_2}^{t_0} \frac{\partial^2 \phi_0^2}{\partial x^2} (V_2 t + l/V_2 - t_0, t) dt. \quad (97)$$

We deduce from (96), (97) that

$$\begin{aligned} u_1(l, t_0) &= u_1(0, t_0 - l/V_1) + l \frac{\partial^2 \phi_0^1}{\partial x^2} (t_0 - l/V_1) = \Phi_1(u_2(0, t_0 - l/V_1)) + l \frac{\partial^2 \phi_0^1}{\partial x^2} (t_0 - l/V_2) = \\ &= \Phi_1 \left(\Phi_2(u_1(0, t_0 - l/V_1 - l/V_2)) + l \frac{\partial^2 \phi_0^1}{\partial x^2} (t_0 - l/V_1) \right) + l \frac{\partial^2 \phi_0^2}{\partial x^2} (t_0 - l/V_2), \end{aligned} \quad (98)$$

$$\begin{aligned} u_2(l, t_0) &= u_2(l, t_0 - l/V_2) + l \frac{\partial^2 \phi_0^1}{\partial x^2} (t_0 - l/V_1) = \Phi_1(u_2(0, t_0 - l/V_1)) + l \frac{\partial^2 \phi_0^1}{\partial x^2} (t_0 - l/V_2) = \\ &= \Phi_2 \left(\Phi_1(u_2(l, t_0 - l/V_1 - l/V_2)) + l \frac{\partial^2 \phi_0^1}{\partial x^2} (t_0 - l/V_1) \right) + l \frac{\partial^2 \phi_0^1}{\partial x^2} (t_0 - l/V_2). \end{aligned} \quad (99)$$

Note that one of components $\phi_0^{1,2}$ satisfies the difference equation

$$u(\zeta) = G(u(\zeta - \Delta)) \quad (100)$$

where $\Delta = l/V_1 + l/V_2$ and $G := \Phi_1 \Phi_2$ or $G := \Phi_2 \Phi_1$. Since G is hyperbolic, it follows from (100) that

$$u'(\zeta) = G'(u(\zeta - \Delta)) u'(\zeta - \Delta) \quad (101)$$

where $u'(\zeta) \in O_\gamma(P^+)$ and P^+ is a set of attractive points of the map. Then

$$u''(\zeta) = G(u(\zeta - \Delta))(u'(\zeta - \Delta))^2 + G'(u(\zeta - \Delta))u''(\zeta - \Delta). \quad (102)$$

It follows from (102) that

$$|u'(\zeta)| \leq \lambda |u'(\zeta - \Delta)|, \quad (103)$$

where $\lambda < 1$. Hence, $|u'(\zeta)| \rightarrow 0$ as $t \rightarrow +\infty$. Then we obtain from (102) that $|u''(\zeta)| \rightarrow 0$ as $t \rightarrow +\infty$. The linearised equation

$$u(\zeta) = \lambda u(\zeta - \Delta) \quad (104)$$

has a positive solution $u(\zeta) = u(\zeta_0) e^{k(t-t_0)}$ where $k = \frac{1}{\Delta} \ln \lambda$ and $\lambda < 1$ at each fixed point. Thus

$$\frac{\partial^2 \phi_0^j}{\partial x^2} (t - l/V_j) = \left(\frac{k_j}{V_j} \right)^2 e^{k_j(t_0 - l/V_j)}, \quad j = 1, 2, \quad k_j < 0. \quad (105)$$

From (98), (99) (105), we arrive at

$$\begin{aligned} u_1(l, t_0) &= u_1(0, t_0 - l/V_1) + l \left(\frac{k_1}{V_1} \right)^2 e^{k_1(t_0 - l/V_1)} = \Phi_1(u_2(0, t_0 - l/V_1)) + l \left(\frac{k_2}{V_2} \right)^2 e^{k_2(t_0 - l/V_2)} = \\ &= \Phi_1 \left(\Phi_2(u_1(0, t_0 - l/V_1 - l/V_2)) + l \left(\frac{k_1}{V_1} \right)^2 e^{k_1(t_0 - l/V_1)} \right) + l \left(\frac{k_2}{V_2} \right)^2 e^{k_2(t_0 - l/V_2)}, \quad (106) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_2(l, t_0) &= u_2(l, t_0 - l/V_2) + l \left(\frac{k_1}{V_1} \right)^2 e^{k_1(t_0 - l/V_1)} = \\ &= \Phi_2 \left(\Phi_1(u_2(l, t_0 - l/V_1 - l/V_2)) + l \left(\frac{k_1}{V_1} \right)^2 e^{k_1(t_0 - l/V_1)} \right) + l \left(\frac{k_1}{V_1} \right)^2 e^{k_1(t_0 - l/V_1)}. \quad (107) \end{aligned}$$

Without a loss of generality, we assume that $\Phi_2 := Id$ where Id is an identical map. Then we obtain from the above equations that

$$u_1(l, t_0) = \Phi_1 \left(u_1(0, t_0 - l/V_1 - l/V_2) + \left(\frac{k_2}{V_2} \right)^2 e^{k_1(t_0 - l/V_1)} \right) + l \left(\frac{k_2}{V_2} \right)^2 e^{k_1(t_0 - l/V_2)}, \quad (108)$$

$$u_2(l, t_0) = \Phi_1 \left(u_2(0, t_0 - l/V_1 - l/V_2) + \left(\frac{k_1}{V_1} \right)^2 e^{k_1(t_0 - l/V_1)} \right) + l \left(\frac{k_1}{V_1} \right)^2 e^{k_2(t_0 - l/V_1)}. \quad (109)$$

Since $k_{1,2}$ are negative it is easy to see that in these difference equations with non-autonomic perturbations, the exponential factors tend to zero as $t \rightarrow +\infty$. Then it can be shown that an asymptotics of solutions can be determined as asymptotics of limit difference equations

$$u_1(l, t_0) = \Phi_1(u_1(l, t_0 - \Delta)) + l \left(\frac{k_2}{V_2} \right)^2 e^{k_1(t_0 - l/V_2)}, \quad (110)$$

$$u_2(l, t_0) = \Phi_1(u_2(l, t_0 - \Delta)), \quad \Delta = l/V_1 - l/V_2. \quad (111)$$

But we know that for an unimodal map (with one extremum), the solutions of this equations tend to piecewise constant periodic functions with finite or infinite points of discontinuities on a period.

11. Applications to non-coherent optical solitons

The phenomenon of appearing optical solutions is determined by the dynamical balance between the concurrence of two factors: (1) detention of the optical beam to expand over the media provided by diffraction; (2) detention of the beam to restrict the media due to self-focusing [12]. Experiments (see [12]) show the

possibility of the existence of solitons which are spatially non-coherent and quasi-monochromatic or non-coherent together with spatial-temporal variables. These experiments initiated a set of theoretical works which concern to the non-coherent solitons (see [12,13]). However, these works have been confined by the research of the last case. It means that the corresponding theory could not model non-coherent white light for example that is studying of spatial-temporal coherent properties of the solitons and the evolution of the spectral density. In the present paper this problem is studied, and in this section a simplest clear example of such situation will be considered. Indeed, below we consider the light that is spatial-temporal on $(x; t)$. We assume that the spatial profile of the light belongs to the interval of frequencies $[\omega, \omega + d\omega]$; spatial correlation length (across of a soliton) is always larger at low frequencies and smaller at high frequencies (see [12]).

We begin the research from the following equation:

$$i \left(\frac{\partial f^\omega}{\partial z} + \theta \frac{\partial f^\omega}{\partial x} \right) + \frac{1}{2k_\omega} \frac{\partial^2 f^\omega}{\partial x^2} + \frac{k_\omega}{n_0} \delta n(I) f^\omega(x, z, \theta) = 0. \quad (112)$$

Here f^ω is the coherent density of the optical beam at a fixed frequency, $k_\omega = n_0 \omega / c$ where n_0 is the refractive index, ω is frequency, c is the velocity of light, θ determines the angle between the direction of light (at plane $(z; x)$) and Oz axes.

Spatial-temporal coherent properties of a beam may be studied in terms of spectral density

$$B_\omega(x_1, x_2, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\theta \exp[ik_\omega(x_1 - x_2)] f^\omega(x_1, z, \theta) f^\omega(x_2, z, \theta). \quad (113)$$

Note that equation (112) is equivalent to the related equation (113).

We suppose that an optical medium is dispersive. If we assume that $\partial \delta n(I) / \partial t \equiv 0$ then the dispersion may be included in the consideration with the aid of dependence $n_0 = n_0(\omega)$. Then instead of the classical equation (112), we consider the Shrödinger equation in laboratory system of coordinate with an optical source confined by the one-dimensional case.

Note that semiconductor lasers or laser diodes were considered in [2]. The laser is a system characterized by the inverted carrier density. The generation and recombination of «solitons» coexist. The released energy can be produced by thermal recombination or optical photon recombination, which is used in semiconductor lasers. Note also that the electronic oscillator is an electronic circuit that produces a periodic signal. Oscillators convert direct current to an alternative current signal. If we use the feedback oscillator, which can increase amplitudes of signal, then we obtain different boundary conditions for phases and amplitudes in the canonical equations.

For example, let us consider the region $0 < x < l$, $z \geq 0$, which is occupied by a resonator. The equations have the form

$$ih\left(\frac{\partial f}{\partial t} + \theta \frac{\partial f}{\partial x}\right) + \frac{h^2}{2k} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{k}{n_0} \delta n(I) f = 0 \quad (114)$$

where index ω is omitted.

The solutions of (114) are found as $f := \varphi(\zeta, t)$ where $\zeta = t - x/V$. Then it follows from (114) that

$$-ih \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{h^2}{2k} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} - \frac{k}{n_0} \delta n(I) f = 0. \quad (115)$$

Let $\bar{x} = \sqrt{k}x$. Then this equation can be written as

$$-ih \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{h^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} - \frac{k}{n_0} \delta n(I) f = 0. \quad (116)$$

The Shrödinger equation has the form

$$-ih \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{h^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} = 0 \quad (117)$$

with the special initial conditions

$$\varphi(x, 0) = \varphi_0 e^{iS_0(x)/h} \quad (118)$$

where V, S_0, φ_0 are smooth real functions. The Hamiltonian is

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2} + V(q). \quad (119)$$

Asymptotic solutions of the initial problem (117), (118) have the form

$$\varphi(x, t) = e^{iS_0(x, t)/h} \varphi(x, t) \quad (120)$$

where unknown functions $S(x, t)$ and $\varphi(x, t)$ are smooth. Substituting (120) into (117), we obtain the equation:

$$\left[S_t + V(x) + \frac{1}{2} (S_x)^2 \right] \varphi + (-ih) \left[S_x \varphi_x + \varphi_t + \frac{1}{2} \varphi S_{xx} \right] + \left(-\frac{ih}{2} \right) \varphi_{xx} = 0. \quad (121)$$

It follows from (121) that

$$S_t + V(x(\zeta, t)) + \frac{1}{2} S_\zeta^2 = 0, \quad S(\zeta, 0) = S_0(\zeta) \quad (122)$$

with the accuracy of $O(h^2)$ where $\varphi(\zeta, t)$ satisfies the initial problem

$$\varphi_e + \varphi_\zeta S_\zeta + \frac{1}{2} \varphi S_{\zeta\zeta} = 0, \quad \varphi(\zeta, 0) = \varphi_0(\zeta). \quad (123)$$

The result is

$$S_t + \frac{1}{2} S_\zeta^2 = 0. \quad (124)$$

The solution of (124) has the form $S(\zeta, t) = \lambda_1 t + \lambda_2 \zeta$ that results in an algebraic relation

$$\lambda_1 + \lambda_2^2 = 0. \quad (125)$$

It follows from (125) that

$$S(\zeta, t) = \lambda_2 \left(\zeta - \frac{1}{2} \lambda_2 t \right) \quad (126)$$

where λ_2 can be devived from

$$S(\zeta_{t=0}, 0) = \lambda_2 \zeta_{t=0} = -\frac{\lambda_2}{\theta} x = S_0(x). \quad (127)$$

Thus, the phase has the form as follows:

$$S(x, t) = \lambda_1 t + \lambda_2 \left(t - \frac{x}{\theta} \right). \quad (128)$$

Since the phase is linear, we have $S_{\zeta\zeta} = 0$ and $S_\zeta = 0$, so the equation is rewritten as

$$\varphi(\zeta, t) := \varphi \left(t - \frac{\zeta}{\lambda_2} \right). \quad (129)$$

Now we consider the boundary conditions

$$\varphi_t(0, t) = F_1[\varphi(0, t)], \quad \varphi_t(l, t) = F_2[\varphi(l, t)], \quad t > 0 \quad (130)$$

where F_1 and F_2 are fixed functions.

Assume that the system of ODEs is integrable, that is there exists the integral

$$W[\varphi(0, t), \varphi(l, t)] = \mu, \quad \mu \in R. \quad (131)$$

Suppose that there is an open bounded interval $I \subset R^+$ such that for all $\varphi(0, t), \varphi(l, t) \in I$ and at each fixed $t > 0$ relation (131) is solvable so that

$$\varphi(l, t) = \Phi_\mu[\varphi(0, t)] \quad (132)$$

where $\Phi_\mu : I \mapsto I$ is a unimodal map of C^2 -class. Then

$$\varphi(l, t) = \varphi \left[\left(1 - \frac{1}{\lambda_2} \right) t + \frac{l}{\lambda_2 \theta} \right], \quad (133)$$

$$\varphi(0, t) = \varphi \left[\left(1 - \frac{1}{\lambda_2} \right) t \right]. \quad (134)$$

Let $\lambda = 1 - \lambda_2^{-1}$, $t \mapsto \lambda t$ and $L = l/\lambda_2 \theta$. Then functional quality (133) can be written as

$$\varphi(t+l) = \Phi_\mu \varphi(t), \quad -l < t < +\infty. \quad (135)$$

As a result, we obtain a difference equation [3,14]. If Φ_μ is unimodal, structurally stable and hyperbolic then a set of fixed points of this map is finite. Then there is a set of initial functions $h(t)$, $t \in [-L, 0)$ such that the solutions of the difference equation can be found by step-by-step iterations of the initial function $h(t)$ with the help of Φ_μ . As a result, for $t \rightarrow \infty$, the iterations of $h(t)$ tend to a periodic piecewise constant function with finite or infinite points of discontinuities Γ on a period. If Γ is finite then we say about oscillations of the relaxation type. If Γ is countable then we have oscillations of the pre-turbulent type. If Γ is uncountable then we have oscillations of the turbulent type.

1. C. Beck, *Physica* **D125**, 171 (1999).
2. I.B. Krasnyuk, *Journal of Applied Mathematics and Physics* **9**, 1714 (2016).
3. A.N. Sharkovsky, E.Yu. Romanenko, *Int. J. Bifurcat. Chaos* **2**, № 1, 31 (1992).
4. A.S. Mishchenko, B.Yu. Sternin, V.E. Shatalov, *Lagrangian manifolds and the Maslov operator*, Springer, Berlin (1990).
5. A.N. Sharkovsky, Yu.L. Maistrenko, E.Yu. Romanenko, *Difference Equations and Their Applications. Ser. Mathematics and Its Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1993).
6. V. Guillemin, S. Sternberg, *Geometric Asymptotics, Mathematical Surveys and Monographs*, Vol. 14 (1977).
7. V.P. Maslov, *Complex WKB method in nonlinear equations*, Nauka, Moscow (1977) (in Russian).
8. A.M. Gulian, G.F. Gharkov, *Superconductors in permanent fields*, Nauka, Moscow (1990) (in Russian).
9. I. Krasnyuk, *Quantum Physics Letters* **6**, № 1, 13 (2017).
10. A.N. Sharkovsky, S.F. Kolyada, A.G. Sivak, V.V. Fedorenko, *Dynamics of one-dimensional maps*, Naukova Dumka, Kiev (1989).
11. V.E. Abolinya, A.D. Myshkis, A mixed problem for an almost linear hyperbolic system on the plane, *Mathem. Sb.* **50(92)**, 423 (1960) (in Russian).
12. H. Buljan, M. Segev, M. Soljacic, N.K. Efremidis, D.N. Christodoulides, *Opt. Lett.* **28**, 1239 (2003).
13. A.I. Maimistrov, *Sorovsky general educational journal* **11**, 97 (1999).
14. E.Yu. Romanenko, *Autostochasticity of difference equations with continuous time*, Pre-print 2008.2, Institute of Mathematics NANU, Kiev (2008).

И.Б. Краснюк

ВОЛНОВЫЕ ПАКЕТЫ ТУРБУЛЕНТНОГО ТИПА В НЕЛИНЕЙНЫХ ГРАНИЧНЫХ ЗАДАЧАХ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Рассмотрена начально-краевая задача для линейного уравнения Шредингера с нелинейными функциональными граничными условиями. Показано, что аттрактор задачи содержит периодические кусочно-постоянные функции на комплексной плоскости с конечным числом точек разрыва непрерывности на периоде. Предложен метод сведения задачи к системе интегро-дифференциальных уравнений. Рассмотрено приложение к задаче об оптическом резонаторе с обратной связью. Элементы аттрактора могут трактоваться как белые и черные солитоны в нелинейной оптике.

Ключевые слова: уравнение Шредингера, функциональные двухточечные граничные условия, асимптотические периодические кусочно-постоянные распределения релаксационного типа

Рис. 1. Траектории гиперболических динамических систем с притягивающими и седловыми точками на плоскости

Рис. 2. Ограниченные решения релаксационного типа

PACS: 62.20.F, 91.10.Kg

П.С. Дрипан¹, Я.В. Шажко²

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА
ДИНАМИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ АНКЕРА
В НАПРАВЛЯЮЩИЙ ШПУР МЕНЬШЕГО ДИАМЕТРА,
ПРОБУРЕННЫЙ В ПОРОДНОМ МАССИВЕ

¹Донецкий национальный технический университет

²Институт физики горных процессов

Статья поступила в редакцию 19 июня 2018 года

Приведена математическая модель, описывающая процесс перемещения стержня анкера по предварительно пробуренному в породном массиве направляющему шпуру меньшего диаметра под действием динамической нагрузки с учетом сил бокового трения. Полученные зависимости позволяют рассчитать геометрические размеры анкера, механические характеристики материала, из которого изготовлен анкер, скорость его перемещения по шпуру, а также выбрать устройство, обеспечивающее необходимую скорость установки и динамическую нагрузку на анкер.

Ключевые слова: горный массив, анкер, направляющий шпур, динамическая нагрузка, боковое трение, скорость, деформация, напряжение

Известно, что при ведении подготовительных работ в забойной части выработок угольных шахт до 30% несчастных случаев происходят из-за несвоевременной установки или вследствие отсутствия временного крепления. Одним из перспективных направлений решения этой проблемы является установка в забое анкерной крепи сразу после выемки породы. Технологичность и высокий уровень механизации ее возведения позволяют в 2–3 раза повысить скорость проходческих работ, обеспечив при этом высокий уровень безопасности производства. В условиях шахт Донецкого угольного бассейна наибольшее распространение получили сталеполимерные анкеры, технология установки которых и параметры крепи определяются в соответствии с действующими нормативными документами [1–3]. Однако опыт применения таких анкеров показал, что до 50% стоимости установки составляют затраты на ампулы с полимерными смолами, с помощью которых анкеры закрепляются в шпурах. В этой связи исследования, направленные на разработку технологий и конструкции анкеров, устанавливаемых безраспорным (бесклеевым) способом, являются перспективными и актуальными.

В мировой практике используются многочисленные конструкции безраспорных анкеров: винтовые, анкеры «Сплит-Сет» и «Свеллекс», трубчатые

взрывораспорные анкеры и др. [4]. Однако они имеют ограниченную область применения из-за необходимости изготавливать анкеры из высокопрочных упругих сталей и ввиду высокой стоимости оборудования. Так, предложенный в США способ установки анкеров путем их силового вдавливания в породный массив с помощью гидравлики [5] не нашел промышленного использования по этим же причинам, а также из-за невозможности обеспечить требуемое пространственное расположение применяемого анкера. В Донецком национальном техническом университете был предложен и запатентован способ установки стального анкера путем его впresseвки динамической нагрузкой в направляющий шпур меньшего диаметра [6]. В работе [7] авторами представлена математическая модель, описывающая процесс установки в породный массив анкера с диаметром, большим, чем диаметр направляющего шпура, при динамическом воздействии на него с учетом сил сопротивления перемещению. Вместе с тем модель не учитывает влияние сил бокового трения.

Цель работы – раскрытие закономерностей процесса установки в породный массив анкера диаметром, большим, чем диаметр направляющего шпура, под действием динамической нагрузки с учетом сил бокового трения. Воспользуемся теорией продольного удара, впервые изложенной в работе Сен-Венана [8] и уточненной в дальнейшем Ж. Буссинеском для стержней [9].

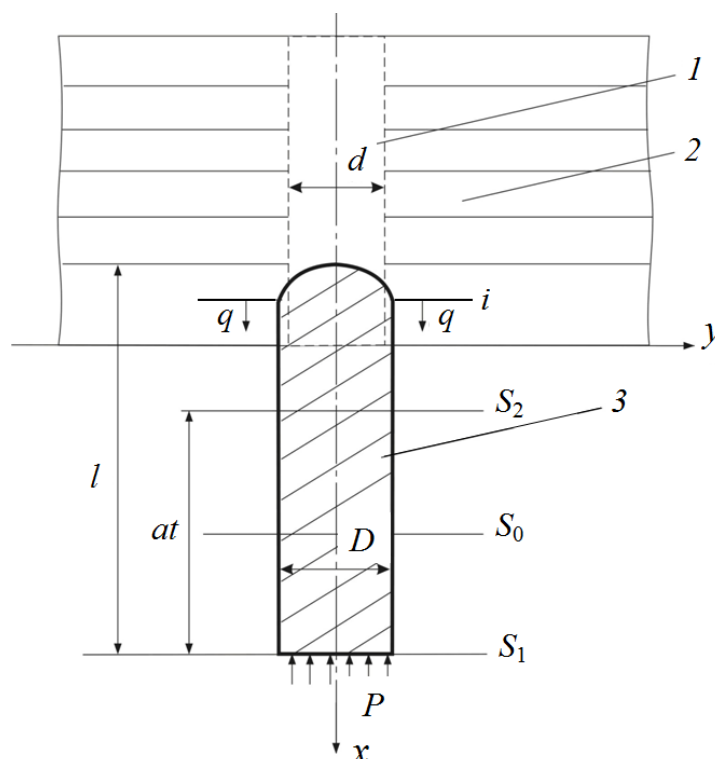


Рис. Расчетная схема к описанию процесса установки анкера в предварительно пробуренный в массиве шпур меньшего диаметра под действием динамической нагрузки: 1 – шпур, 2 – горный массив, 3 – анкер, S – сечение анкера, q – сила сопротивления за счет трения, распределенная по боковой поверхности шпура, P – динамическая нагрузка

Рассмотрим расчетную схему установки анкера диаметром, большим, чем диаметр направляющего шпура, под действием динамической нагрузки для случая, когда боковая поверхность анкера испытывает сопротивление перемещению от возникающих сил трения (рисунок).

Считаем, что анкер зажат боковыми породами и удерживается в них силой трения, равномерно распределенной по боковой поверхности анкера. Его верхний (наружный) конец не испытывает сопротивления. Сила трения действует только в случае движения соответствующей части анкера вверх.

Дифференциальное уравнение, описывающее перемещение анкера, аналогичное полученному в работе [7], имеет вид

$$\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} = \frac{\gamma}{g} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2}, \quad (1)$$

где σ_x – напряжение, возникающее в анкере в осевом направлении, МПа; γ – удельный вес материала, N/m^3 ; g – ускорение силы тяжести, m/s^2 ; U – перемещение анкера, м; t – время, с.

Расположив, как и прежде, начало координат в нижнем сечении анкера и направив положительную ось $0x$ по оси анкера вверх, введем в условие равновесия элементарного кубика силу $p_1 = \frac{lq}{S} dx dy dz$, действующую в положительном направлении. Тогда уравнение (2) примет вид

$$\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{lq}{S} = \frac{\gamma}{g} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2}. \quad (2)$$

Учитывая, что $p_1 = E \frac{\partial U}{\partial x}$, после преобразований получим уравнение движения анкера для рассматриваемого случая в виде

$$a^2 \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + k_1 a^2 = \frac{\partial^2 U}{\partial t^2}. \quad (3)$$

Здесь k_1 – интенсивность перемещения анкера, m^{-1} :

$$k_1 = \frac{lqg}{S\gamma a^2} = \frac{lq}{SE}, \quad (4)$$

где E – модуль упругости материала анкера, МПа; a – скорость звука, m/s .

Уравнение перемещения анкера в частных производных второго порядка (4) может быть представлено в виде

$$U = f_1(at - x) + f_2(at + x) - \frac{k_1 x^2}{2}. \quad (5)$$

Здесь f_1 и f_2 – две произвольные функции.

Для решения задачи достаточно определить вид этих функций от аргу-

мента z : для функции f_1 $z = at - x$, а для функции f_2 $z = at + x$. Найдем их вид, исходя из начальных и граничных условий поставленной задачи.

За начальный момент $t = 0$ примем момент удара инструмента по наружной стороне анкера. Удар будет распространяться по анкеру со скоростью a , причем во всех сечениях, не захваченных этой волной, величины $\partial U/\partial x$ и $\partial U/\partial t$ будут равны нулю, и, следовательно, их вторые производные также будут равны нулю. С учетом этого из уравнения (4) получим, что $k_1 = 0$ для сечений, не захваченных упругой волной.

В то же время можно считать, что для всех сечений и всех моментов времени справедливы уравнения (4) и их общее решение (5), если k_1 удовлетворяет следующим условиям в зависимости от значения величины $at + x$:

$$\begin{aligned} 1) \quad k_1 &= 0 \text{ при } at + x < l; \\ 2) \quad k_1 &= \frac{lq}{SE} \text{ при } at + x > l. \end{aligned} \quad (6)$$

Определим вид функции $f_2(z)$. Как и в работе [7], решение найдем, используя подход, приведенный в работе [10]. Так как по условию напряжения на нижнем конце анкера отсутствуют, продифференцировав выражение (5) по x и приравняв в полученной частной производной x к 0 (нижнее сечение анкера), найдем:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_{x=0} = -f_1'(at - x) + f_2'(at + x) = 0.$$

Тогда

$$f_2'(z) = f_1'(z); \quad f_2(z) = f_1(z).$$

Положив $z = at + x$, получим

$$f_2(at + x) = f_1(at + x). \quad (7)$$

Подставляя (7) в (5), для перемещения анкера $U(x, t)$ имеем выражение вида

$$U = f_1(at - x) + f_1(at + x) - \frac{k_1 x^2}{2}. \quad (8)$$

Тогда деформации и скорость перемещения сечения анкера представим в виде

$$\frac{\partial U}{\partial x} = -f_1'(at - x) + f_1'(at + x) - k_1 x, \quad (9)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = af_1'(at - x) + af_1'(at + x). \quad (10)$$

Кроме того, при $t = 0$ для всех сечений выполняется условие $at + x < l$, и, следовательно, $k_1 = 0$. Подставив эти величины в уравнения (9) и (10), получим вид функции $f_1'(z)$ для всех значений $-l < z < l$.

Для определения вида функции $f_1'(z)$ за пределами этих границ воспользуемся условием движения нижнего сечения анкера, удовлетворяющего уравнению

$$k_1 l \left(\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} \right)_{x=l} = -a^2 \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_{x=l}. \quad (11)$$

Продифференцировав (11) по t и подставив выражение (10) в уравнение (11), получим

$$k_1 l [f_1'(at-l) + f_1'(at+l)] = f_1'(at-l) - f_1'(at+l) = k_1 l. \quad (12)$$

Так как в уравнении (12) $at+x = at+l > l$ при всех значениях t , в этом уравнении $k_1 = \frac{lq}{SE}$, что следует из второго условия (4).

Полагая в уравнении (12) $at+l = z$ и $at-l = z-2l$, после преобразований получаем

$$f_1'(z) + \frac{1}{kl} f_1'(z) = -f_1'(z-2l) + \frac{1}{kl} f_2'(z-2l) + \frac{k_1}{k}. \quad (13)$$

Ранее было показано, что при $-l < z-2l < l$ (т.е. $l < z < 3l$) $f_1'(z-2l) = 0$ и $f_2'(z-2l) = 0$. Тогда уравнение (13) примет вид

$$f_1'(z) + \frac{1}{kl} f_1'(z) = \frac{k_1}{k}. \quad (14)$$

Здесь k – отношение веса ударного инструмента к весу анкера.

Интегрируя (14) и определяя значение константы интегрирования из начального условия в момент времени $t = 0$, скорость перемещения верхнего сечения анкера при $x = l$ получаем для всех значений z , лежащих в интервале $l < z < 3l$:

$$f_1'(z) = k_1 l - \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right) e^{\frac{l-z}{kl}}. \quad (15)$$

Скорость перемещения нижнего конца анкера находим, подставляя в выражение (10) $x = 0$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_{x=0} = 2a f_1'(at). \quad (16)$$

Тогда с учетом выражения (15) в каждый момент времени, удовлетворяющий условию $l < z < 3l$, будем иметь

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_{x=0} = 2a \left[k_1 l - \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right) \right] e^{\frac{l-at}{kl}}. \quad (17)$$

Время движения анкера T до его остановки (в этот момент времени скорость нижнего конца равна нулю) при условии, что $at < 3l$, определим из соотношения (17). После преобразований получим

$$aT = l - kl \ln \frac{k_1 l}{\frac{v_0}{a} + k_1 l} = l \left[1 + k \ln \left(\frac{v_0}{ak_1 l} + 1 \right) \right]. \quad (18)$$

Перемещения нижнего конца анкера за промежуток времени T находим из уравнения (10). Функцию $f_1(z)$ для интервала $l < z < 3l$ определяем, интегрируя (17) и учитывая следующее: при подходе прямой волны к нижнему концу анкера ($x = 0$) $at = l$ и $U = 0$. Тогда из уравнения (10) после элементарных преобразований функция $f_1(z)$ примет окончательный вид

$$f_1(z) = k_1 lz + kl \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right) e^{\frac{l-z}{kl}} - k_1 e^2 - kl \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right). \quad (19)$$

С учетом вышеизложенного перемещение нижнего конца анкера будем определять из выражения

$$(U)_{x=0} = 2f(at) = 2 \left[k_1 lat + kl \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right) e^{\frac{l-at}{kl}} - k_1 e^2 - kl \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right) \right]. \quad (20)$$

Путь L , который пройдет нижний конец анкера (глубину его проникновения) до остановки, найдем из выражения (20), положив $at = T$. Тогда

$$L = (U)_{x=0}^{t=T} = 2kl \left[\frac{v_0}{a} - k_1 l \ln \left(\frac{v_0}{ak_1 l} + 1 \right) \right] \quad (21)$$

или

$$L = 2kl \left[\frac{v_0}{a} - \frac{P}{ES} \ln \left(\frac{v_0}{a} \frac{SE}{P} + 1 \right) \right]. \quad (22)$$

Отметим, что формулу (22) можно использовать при условии, что

$$k < \frac{2}{\ln \left(\frac{v_0}{a} \frac{SE}{P} + 1 \right)}. \quad (23)$$

При несоблюдении этого условия рассмотрим следующую фазу удара, при которой формула (21) будет иметь иной вид.

Полученные результаты позволяют описать действие сил трения со стороны пород и сопротивления, приложенных к верхнему сечению анкера. Считаем, что движение анкера начинается с момента достижения волны деформаций, распространяющейся снизу вверх. Причем до этого момента времени он остается неподвижен.

Общее решение уравнения движения анкера, зажатого в породе, для нашего случая имеет вид

$$U = f_1(at - x) - f_1(at + x) - \frac{k_1 x^2}{2}. \quad (24)$$

Деформации и скорость любого сечения анкера определяем из выражения (24) и соответственно по следующим уравнениям:

$$\frac{\partial U}{\partial x} = -f_1'(at - x) - f_1'(at + x) - k_1 x, \quad (25)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = af_1'(at - x) - af_1'(at + x). \quad (26)$$

Как было показано ранее, из условия равенства нулю деформаций и скоростей в момент времени $t = 0$ следует, что $f_1'(z) = 0$ для всех значений $-l < z < l$. Вне этого интервала для определения вида функции $f_1'(z)$ воспользуемся уравнением движения верхнего конца анкера (10) [7]. Подставив (25) и (26) в это уравнение и приравняв x к l , получим

$$kl[f_1'(at - l) - f_1'(at + l)] = f_1'(at - l) + f_1'(at + l) + k_1 l \quad (27)$$

или, полагая $at + l = z$,

$$f_1'(z) + \frac{1}{kl} f_1'(z) = f_1'(z - 2l) - \frac{1}{kl} f_1'(z - 2l) - \frac{k_1}{k}. \quad (28)$$

Так как выше было показано, что при неравенстве $-l < z - 2l < l$ $f_1'(z - 2l) = f_2'(z - 2l) = 0$, для определения функции $f_1'(z)$ получим уравнение скорости продвижения верхнего конца анкера v_0 для $l < z < 3l$:

$$f_1'(z) = -k_1 l + \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right) e^{\frac{l-z}{kl}}. \quad (29)$$

После преобразований получим, что при достижении прямой волной нижнего конца анкера деформация $\partial U / \partial x$ будет

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_{x=0}^{at=l} = -2 \frac{v_0}{a}. \quad (30)$$

Тогда с учетом (29) и того, что величина $\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_{x=0}$ отрицательная, следует, что должно выполняться условие

$$k_1 l < 2 \frac{v_0}{a}. \quad (31)$$

Кроме того, считаем, что величина P меньше абсолютного значения $k_1 l - 2 \frac{v_0}{a}$, поскольку в противном случае нижний конец анкера, оставаясь неподвижным, дает отраженную волну деформации вверх. Это условие может быть выражено неравенством вида

$$\frac{P}{SE} = p < 2 \frac{v_0}{a} - k_1 l. \quad (32)$$

Следовательно, при соблюдении условий (31) и (32) движение верхнего конца анкера вниз начнется в момент подхода к нему прямой волны деформаций.

Общий интеграл движения запишем в виде

$$U = f_1(at - x) + f_1(at + x) - \frac{k_1 x^2}{2} - px. \quad (33)$$

В момент времени $t = 0$ упругое состояние анкера при достижении прямой волной его нижнего сечения согласно ранее полученному решению представим в виде

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_{at=l} &= k_1 l - \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right) e^{\frac{x}{kl}} - k_1 x, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_{at=l} &= -a \left[-k_1 l + \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right) e^{\frac{x}{kl}} \right]. \end{aligned} \quad (34)$$

В то же время из выражения (33) имеем

$$\frac{\partial U}{\partial x} = f_1'(at - x) + f_1'(at + x) - k_1 x - p, \quad (35)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = a f_1'(at - x) + a f_1'(at + x). \quad (36)$$

Подставив в уравнения (35) и (36) $t = 0$, с учетом (34) для всех значений $x \in [0; l]$ получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_{t=0} &= -f_1'(-x) + f_1'(x) - k_1 x - p = k_1 l - \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right) e^{\frac{x}{kl}} - k_1 x, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_{t=0} &= a f_1'(-x) + a f_1'(x) = -a \left[-k_1 l + \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right) e^{\frac{x}{kl}} \right]. \end{aligned} \quad (37),$$

Окончательно производная функция $f_1'(z)$ будет иметь вид

$$f_1'(z) = k_1 l - \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right) e^{\frac{z}{kl}} + \frac{p}{2} \quad \text{при } 0 < z < l, \quad (38)$$

$$f_1'(z) = -\frac{p}{2} \quad \text{при } -l < z < 0. \quad (39)$$

После преобразований функцию $f_1(z)$ запишем в виде следующего соотношения:

$$f_1(z) = (k_1 l + p)z + kl \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right) e^{-\frac{z}{kl}} - kl \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right). \quad (40)$$

Внедрение анкера (перемещение его нижнего конца) представим равенством

$$(U)_{x=0} = 2f_1(at). \quad (41)$$

Следовательно, при $t = T$ путь L , пройденный анкером до его остановки, определяем по формуле

$$L = -(U)_{x=0} = 2kl \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right) - 2(k_1 l + p)aT - 2kl \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right) e^{-\frac{aT}{kl}}. \quad (42)$$

Время движения анкера T найдем из уравнения

$$k_1 l - \left(\frac{v_0}{a} + k_1 l \right) e^{-\frac{aT}{kl}} + \frac{p}{2} = 0. \quad (43)$$

С помощью полученных формул, зная величины T и S , можно определить неизвестные k_1 , P и наоборот.

Для параметра L с учетом выражения (43) обоснована структура упрощенной формулы

$$L = -2k_1 laT - 2p \left(aT + \frac{kl}{2} \right) + 2kl \frac{v_0}{a}. \quad (44)$$

Таким образом, разработана математическая модель, описывающая процесс установки металлического анкера в предварительно пробуренный в породном массиве шпур меньшего диаметра под действием динамической нагрузки, приложенной к наружному концу анкера. Модель учитывает действие сил бокового трения, геометрические размеры анкера и направляющего шпура, механические характеристики материала, из которого изготовлен анкер, и параметры ударного устройства, обеспечивающего надежную установку анкера в породный массив.

1. А.Ф. Булат, В.В. Виноградов, Опорно-анкерное крепление горных выработок угольных шахт, Вильпо, Днепропетровск (2010).
2. СОУ 10.1.05411357.010:2014 Система обеспечения надежного и безопасного функционирования горных выработок с анкерной крепью. Общие технические требования, Міненерговугілля України, Київ (2014).
3. Н.Н. Касьян, Методика определения параметров анкерных породо-армирующих систем для обеспечения устойчивости горных выработок, ДонНТУ, Донецк (2010).
4. А.П. Широков, Теория и практика применения анкерной крепи, Недра, Москва (2012).

5. *А.В. Ремезов*, Анкерное крепление на шахтах Кузбасса и дальнейшее его развитие, Кузбассвуиздат, Кемерово (2006).
6. *Пат. 55763* Україна, МПК E 21 D 20/00. Способ установки анкера, *Н.Н. Касьян, А.О. Новиков, Ю.А. Петренко П.С. Дрипан, И.Н. Шестопалов, С.Ю. Гладкий, Д.Д. Выговский*, № u200901503; Заявл. 04.06.2010; Опубл. 27.12.2010; Бюл. № 24.
7. *А.О. Новиков, П.С. Дрипан*, Горноспасательное дело № 3 (55), 91 (2018).
8. *A. Clebsch*, Theorie de l'elasticite des corps solides, Dunod, Paris (1883).
9. *J. Boussinesq*, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences **97**, 842 (1883).
10. *А.Н. Тихонов, А.А. Самарский*, Уравнения математической физики, Высшая школа, Москва (2008).

P.C. Dripan, Y.V. Shazhko

MATHEMATICAL MODEL OF DYNAMIC SETTING OF AN ANCHOR IN THE DIRECTING HOLE OF A SMALLER DIAMETER, BORED IN A ROCK MASSIF

A mathematical model is developed for the process of moving of an anchor bar along the directing hole of a smaller diameter under the dynamic loading with taking into account the strength of lateral friction. The directing hole has been preliminary bored in a rock massif. The obtained dependences allow calculation of the geometrical size of the set anchor, mechanical characteristics of the anchor material, the speed of anchor motion along the hole, as well as the selection of a device providing the required speed of setting and dynamic loading on the anchor.

Keywords: rock massif, anchor, directing hole, dynamic loading, lateral friction, speed, deformation, tension

Fig. Scheme of the anchor setting in a bored hole of a smaller diameter under dynamical loading: *1* – hole, *2* – rock massif, *3* – anchor, *S* – anchor cross-section, *q* – resisting friction force distributed over the lateral surface of the hole, *P* – dynamical loading

PACS: 82.80.Ej

Д.В. Варюхин, П.Н. Постол

КРЕПЛЕНИЯ КРИОГЕННЫХ ЕМКОСТЕЙ В КРИОСТАТАХ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 16 июля 2018 года

Описаны способы крепления криогенных емкостей в криостатах, применяемых в наших разработках, а также конструкция подвижных опор, изменяющих свое положение в соответствии с состоянием криостата в процессе его эксплуатации.

Ключевые слова: криогенная емкость, элементы крепления, опоры, подвижные опоры, сильфоны

Одним из современных направлений прикладной физики является создание и использование низких температур в лабораторных и промышленных исследованиях электрофизических и других свойств образцов. В этих целях применяют криостаты или другие криогенные установки. Для надежной и эффективной эксплуатации криостатов, работающих на сжиженных газах, необходимо емкости с жидкими криоагентами устанавливать в вакуумном кожухе, закрепляя их элементами, выполненными из теплоизоляционных материалов, что позволит уменьшить расход криогенного продукта.

В криостатах, работающих на базе криорефрижераторов [1], обычно не используются криогенные жидкости, поэтому для них не существует проблемы крепления криогенных емкостей внутри вакуумного кожуха. В заливных криостатах элементами крепления являются заливочная и дренажная горловины, воспринимающие растягивающие вертикальные нагрузки от веса различных конструктивных элементов: емкостей, криогенных жидкостей, радиационных экранов, объектов, находящихся в емкостях (сверхпроводниковые магниты), и др. При транспортировке и наклонах таких криостатов возникают дополнительные динамические и изгибающие силы, действующие на горловины. Поскольку горловины изготавливают из тонкостенных труб, обладающих пониженной прочностью, необходимо устанавливать конструктивные элементы, компенсирующие дополнительные нагрузки. С этой целью используют растяжки или опоры, которыми дополнительно закрепляют криогенные емкости внутри вакуумного кожуха. Чтобы минимизировать потери криоагента, элементы крепления необходимо изготавливать из материалов, обладающих большой прочностью и малой теплопроводностью.

В азотном криостате [2] на промежуточном радиационном экране установлены три пары радиальных опор с теплоизолированными насадками. В

каждой паре одна опора контактирует с азотной емкостью, а вторая – с кожухом криостата. Такая конструкция позволяет зафиксировать одновременно радиационный экран и криогенную емкость в вакуумном кожухе, а также отвести тепловую энергию, поступающую по опорам снаружи (вакуумного кожуха), на охлаждаемый радиационный экран, а не на криогенную емкость, что значительно увеличивает срок работы криостата с одной заливки.

В криостате для сверхпроводниковых магнитов [3] у основания каждой горловины азотной и гелиевой емкостей попарно установлены и противоположно направлены стеклопластиковые опоры, причем второй конец опор азотной емкости крепится к верхнему фланцу вакуумного кожуха, а второй конец опор гелиевой емкости – к днищу азотной емкости. Такая конструкция крепления емкостей позволяет криостату работать в горизонтальном и наклонном положениях. При этом в горизонтальном положении весовую нагрузку испытывают горловины, а при наклонах – стеклопластиковые опоры.

В этой конструкции усилия распределены таким образом, что конечным звеном приложения нагрузок от веса заполненных емкостей является только верхний фланец криостата независимо от его ориентации в пространстве, оболочка вакуумного кожуха при этом не нагружена (на нее воздействует только атмосферное давление). Тепловая энергия, поступающая по опорам снаружи (с фланца вакуумного кожуха), компенсируется испарением жидкого азота, что позволяет экономить более ценный продукт – жидкий гелий. Стеклопластик, используемый для изготовления опор, по прочностным характеристикам приравнивается к нержавеющей сталям, а его теплопроводность на порядок меньше, чем у таких сталей. Поэтому применение элементов крепления криогенных емкостей с использованием стеклопластиковых материалов наиболее приемлемо и способствует улучшению всех характеристик криостата по надежности, расходу криогенных жидкостей и длительности работы с одной заливки криоагентов.

Особый интерес представляет азотно-гелиевый криостат с конструкцией подвижных опор, изменяющих свое положение в соответствии с состоянием криостата в процессе его эксплуатации (рисунок). Криостат состоит из азотной 1 и гелиевой 2 емкостей, размещенных в вакуумном кожухе 3. В гелиевой емкости установлен сверхпроводниковый магнит 4. В нижней ее части со стороны вакуумной полости по цилиндрической окружности равномерно установлены подвижные опоры 5 в герметичных сильфонах 6, причем все внутренние полости последних соединены на ресивер 7 посредством отводов 8. Внутри сильфонов расположены механизмы установки и регулировки величины хода подвижных опор 9. Криостат имеет вертикальный теплый канал 10. Гелиевая емкость на двух тонкостенных горловинах 11 и азотная на трех горловинах 12 подвешены к верхнему фланцу 13.

При помощи механизмов, расположенных внутри сильфонов, устанавливается величина хода подвижных опор так, чтобы при их выдвигании обеспечивались надежные механический и тепловой контакты, а при отходе –

было гарантировано отсутствие этих контактов. Ресивер, а следовательно, и герметичные сильфоны заполнены газообразным гелием массой m и изолированы от гелиевой емкости.

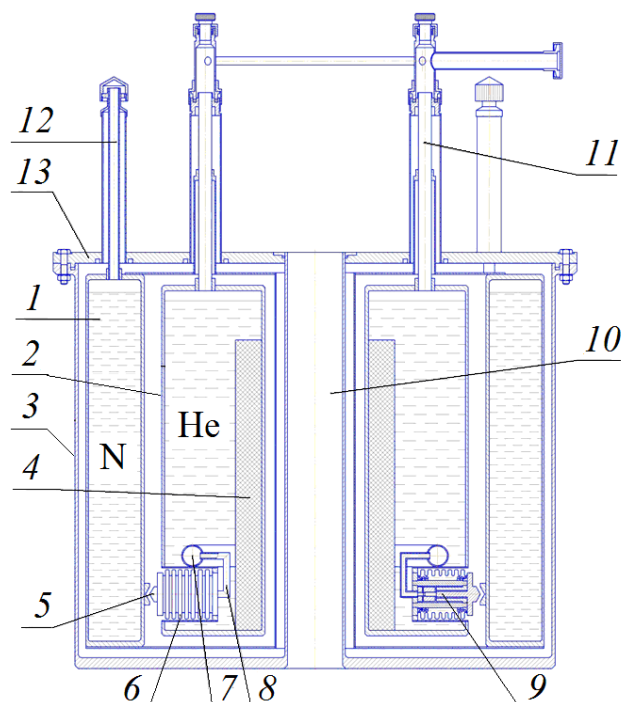


Рис. Азотно-гелиевый криостат с подвижными опорами: 1, 2 – соответственно азотная и гелиевая емкости, 3 – вакуумный кожух, 4 – сверхпроводниковый магнит, 5 – подвижная опора, 6 – герметичный сильфон, 7 – ресивер, 8 – отвод, 9 – механизмы установки и регулировки величины хода подвижных опор, 10 – вертикальный теплый канал, 11, 12 – горловины соответственно гелиевой и азотной емкостей, 13 – верхний фланец

Работу подвижных опор можно объяснить, используя уравнение идеального газа [4]:

$$PV = m/MRT, \quad (1)$$

где P – давление; V – объем; m – масса; M – молярная масса; R – молярная газовая постоянная, $R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$; T – абсолютная температура.

Из уравнения (1) следует, что при условии $m = \text{const}$ и $PV/T = \text{const}$ выполняется равенство

$$P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2, \quad (2)$$

где P_1, P_2 ; V_1, V_2 ; T_1, T_2 – соответственно давление, объем, температура газа в ресивере и герметичных сильфонах в условиях комнатных температур (с индексом 1) и при изменившихся условиях (с индексом 2). Установив ход подвижных опор в размере 5 мм, можем пренебречь изменением внутреннего объема герметичных сильфонов при их движении.

В исходном состоянии $P_1 = 4$ at, $T_1 = 291$ K, подвижные опоры максимально выдвинуты и упираются в азотную емкость. Гелиевая емкость со сверхпроводящим соленоидом надежно закреплена в криостате, и его можно транспортировать.

При установке криостата на рабочий стенд его охлаждают, заливая азотную емкость жидким азотом. При этом подвижные опоры выдвинуты. Упираясь в азотную емкость, они осуществляют функцию теплоотводов, охлаждая гелиевую емкость и сверхпроводниковый магнит до температуры жидкого азота. Давление в герметичных сильфонах и ресивере уменьшается, но остается еще избыточным и при температуре жидкого азота ($T_2^N = 77.3$ K) составляет

$$P_2^N = P_1 T_2^N / T_1 = 1.06 \text{ at} . \quad (3)$$

На этом завершается предварительное охлаждение гелиевой емкости и сверхпроводникового магнита, которое осуществляется жидким азотом, находящимся в азотной емкости.

Далее в гелиевую емкость заливают жидкий гелий, температура которого составляет $T_2^{\text{He}} = 4.2$ K. В ресивере и герметичных сильфонах, находящихся в гелиевой емкости, температура резко падает. При этом также резко понижается давление, согласно (3) оно составляет

$$P_2^{\text{He}} = P_1 T_2^{\text{He}} / T_1 = 0.06 \text{ at} . \quad (4)$$

Как следствие, сильфоны сжимаются, а подвижные опоры отходят на 5 mm от азотной емкости, устраняя механический и тепловой контакты между азотной и гелиевой емкостями. Теплоприток к гелиевой емкости в данном случае минимален, поскольку устранен подвод тепловой энергии по элементам крепления, а тонкостенные горловины охлаждаются выходящими парами гелия. В результате криостат приведен в рабочее положение и готов к эксплуатации.

Для поддержания рабочего состояния криостата необходимо регулярно доливать жидкие криоагенты. По окончании экспериментальных работ криогенные жидкости удаляются, при этом температура и давление в ресивере и полостях герметичных сильфонов увеличиваются, подвижные опоры выдвигаются и упираются в азотную емкость, закрепляя гелиевую емкость со сверхпроводниковым магнитом внутри криостата. Устанавливаются механический и тепловой контакты между азотной и гелиевой емкостями. Теплоприток к гелиевой емкости со сверхпроводниковым магнитом при этом возрастает, и она ускоренно отепляется. Криостат приведен в транспортное положение.

Использование описанной конструкции подвижных опор позволяет автоматически, без применения специальных датчиков и систем управления:

- переводить криостат из рабочего состояния в транспортное при окончании экспериментальных работ;
- закреплять гелиевую емкость со сверхпроводниковым магнитом внутри криостата;

- отеплять криостат по тепловым мостам подвижных опор до температуры окружающей среды;
- осуществлять предварительное охлаждение до температуры жидкого азота гелиевой емкости со сверхпроводниковым магнитом по тепловым мостам подвижных опор от азотной емкости (т.е. исключается заливка в гелиевую емкость жидкого азота);
- экономить жидкий гелий, так как он не расходуется на предварительное охлаждение гелиевой емкости со сверхпроводниковым магнитом;
- переводить криостат в рабочее состояние при заливке жидкого гелия в гелиевую емкость;
- удерживать тепловые мосты разомкнутыми в процессе работы криостата.

Технические характеристики подвижных опор криостата

Исходное рабочее давление при комнатной температуре, ат	4
Максимально допустимое рабочее давление, ат	11
Применяемый рабочий газ	гелий
Установленный рабочий ход сильфонов, mm	5
Максимально допустимый рабочий ход сильфонов, mm	12.8
Наружный диаметр сильфонов, mm	45
Применены стандартные сильфоны	45-17-022-1 ГОСТ 22388-77

1. Д.В. Варюхин, Е.А. Дворников, П.Н. Постол, Д.О. Федюк, ФТВД **27**, № 2, 130 (2017).
2. П.Н. Постол, Л.В. Бережная, А.И. Скрытарь, В.Ф. Ховяков, С.А. Терехов, Г.Г. Левченко, ФТВД **18**, № 2, 143 (2008).
3. П.Н. Постол, Е.А. Дворников, Д.В. Варюхин, ФТВД **23**, № 4, 128 (2013).
4. О.Ф. Кабардин, Физика. Справочные материалы, Просвещение, Москва (1991).

D.V. Varyukhin, P.N. Postol

SUPPORT SETTINGS FOR CRYOGENIC CONTAINERS IN CRYOSTATS

The methods of mounting of cryogenic containers in the designed cryostats are described as well as the design of the movable supports that move with respect to the cryostat state in the course of operation.

Keywords: cryogenic container, support elements, supports, movable supports, bellows

Fig. Nitrogen-helium cryostat with movable supports: 1, 2 – nitrogen and helium containers, respectively, 3 – vacuum jacket, 4 – superconducting magnet, 5 – movable support, 6 – hermetic bellows, 7 – receiver, 8 – sink, 9 – mechanisms for the control of the stroke of the movable supports, 10 – vertical heat channel, 11, 12 – necks of the nitrogen and helium containers, respectively, 13 – upper flange

PACS: 07.55.Db, 84.32.Nh, 84.40.Ik, 84.71.Ba, 84.71.Mn

Д.О. Федюк, Д.В. Варюхин, Н.В. Таряник

СВЕРХПРОВОДНИКОВАЯ МАГНИТНАЯ СИСТЕМА С ОДНОРОДНЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 1 июня 2018 года

Описана сверхпроводниковая магнитная система для создания сильного магнитного поля с высокой однородностью для спектрометров электронного парамагнитного (ЭПР) и ядерного магнитного (ЯМР) резонанса. Приведены методика расчета и конструкция обмоток, которая позволяет осуществить индуктивную развязку с короткозамкнутым соленоидом. Представлено соотношение длин катушек для обмоток квадратичного градиента и обмоток развертки. Исследования на магнитной системе для спектрометра ЭПР показали, что коэффициент индуктивной связи обмотки развертки с короткозамкнутой обмоткой соленоида составил $3 \cdot 10^{-3}$, что привело к изменению тока соленоида на 0.012 А при величине поля развертки 0.1 Т. Коэффициент связи обмотки квадратичного градиента d^2H/dz^2 с обмоткой развертки составил не более 10^{-2} . При токе коррекции однородности поля соленоида 9 А индуктивно наведенный ток в короткозамкнутой обмотке d^2H/dz^2 не превышал 0.2 А.

Ключевые слова: сверхпроводниковый соленоид, магнитное поле, обмотки компенсации неоднородности поля, обмотка развертки поля, индуктивная связь, однородность поля

Сильные магнитные поля с высокой однородностью для спектрометров ЭПР и ЯМР получают с помощью сверхпроводниковых соленоидов. Методика расчета однородных соленоидов описана в работе [1], в которой используются методы суперпозиции и разложения магнитного поля в степенной ряд по полиномам Лежандра. В качестве корректирующего элемента для повышения однородности магнитного поля применяют поперечную щель, внутренний или наружный паз в обмотке соленоида либо их комбинацию. Такую коррекцию однородности поля называют пассивной.

Однородность магнитного поля соленоида вследствие различных факторов (погрешности в изготовлении, влияния намагниченности материала обмотки, изменения ее размеров при охлаждении до гелиевой температуры, действия пондеромоторных сил и пр.) существенно ниже расчетного значения и, как правило, находится на уровне $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$ Ое в объеме 1 см^3 .

Для повышения однородности магнитного поля соленоида используют сверхпроводниковые обмотки компенсации осевых dH/dz , d^2H/dz^2 и ради-

альных dH/dx , dH/dy , $d^2H/dzdx$ и $d^2H/dzdy$ градиентов поля [2,3]. Обмотка градиента поля dH/dz выполнена в виде пары встречно-включенных цилиндрических катушек, соосных соленоиду. Градиенты поля dH/dx и dH/dy создаются с помощью четырех седлообразных встречно-включенных катушек, форма которых представляет собой две дуги длиной в четверть окружности, соединенные прямыми проводниками, расположенными параллельно оси соленоида. Градиенты поля $d^2H/dzdx$ и $d^2H/dzdy$ создаются двумя седлообразными, встречно-включенными катушками. Все обмотки градиентов поля располагаются симметрично медианной плоскости соленоида. Выполнение обмоток градиентов магнитного поля со встречным включением катушек обеспечивает их нулевую индуктивную связь с соленоидом, и введение в них токов не влияет на абсолютную величину поля соленоида.

Обмотка осевого квадратичного градиента поля d^2H/dz^2 выполняется в виде трех пар цилиндрических катушек, при этом пара внутренних катушек включена встречно двум парам внешних катушек, что обеспечивает равенство нулю постоянной составляющей магнитного поля и следующего четного градиента d^4H/dz^4 . Обмотка градиента d^2H/dz^2 имеет индуктивную связь с соленоидом, и при вводе в нее тока для повышения однородности соленоида абсолютная величина поля последнего изменяется за счет возбуждения в нем дополнительного тока индуктивным путем, что не всегда приемлемо при проведении прецизионных измерений.

Наряду с использованием обмоток компенсации градиентов для повышения однородности магнитного поля в таких соленоидах для спектрометров ЭПР и ЯМР применяют дополнительные сверхпроводниковые обмотки развертки и модуляции магнитного поля [4]. Амплитуда поля развертки достигает ± 0.1 Т, а поля модуляции – ± 0.05 Т. На практике такие обмотки объединены в одну, и в нее одновременно вводят медленно нарастающий постоянный ток той или иной полярности поля развертки и переменный ток поля модуляции. Для обеспечения высокой эффективности ввода этих полей в короткозамкнутый соленоид обмотку развертки (модуляции) размещают в отверстии соленоида. Индуктивная связь этой обмотки с соленоидом отлична от нуля, поэтому она, как и обмотка градиента поля d^2H/dz^2 , изменяет абсолютную величину магнитного поля соленоида. Кроме того, обмотка развертки поля имеет индуктивную связь и с обмоткой градиента поля d^2H/dz^2 , что приводит к ухудшению ранее достигнутой высокой однородности магнитного поля соленоида вследствие индуцирования в обмотке градиента поля d^2H/dz^2 дополнительного тока.

В настоящей работе описана конструкция сверхпроводниковой магнитной системы, предназначенной для возбуждения сильного магнитного поля высокой однородности. Система состоит из соленоида, обмоток компенсации осевых и радиальных градиентов и обмотки развертки поля, которая имеет нулевую индуктивную связь как с соленоидом, так и с обмоткой квадратичного градиента d^2H/dz^2 , т.е. эти обмотки индуктивно развязаны.

Индуктивная развязка обмоток означает, что взаимная индуктивность между соленоидом и обмоткой развертки поля, а также между обмоткой осевого квадратичного градиента поля d^2H/dz^2 и обмоткой развертки равна нулю.

Выражение для расчета взаимной индуктивности двух цилиндрических обмоток с общей осью симметрии имеет вид [5]:

$$M = Kf(L/a_1, l/a_1), \quad (1)$$

где $K = \pi\mu_0 n_1 n_2 a_1 a_2$ ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-6}$ Н/м – универсальная магнитная постоянная, a_1, a_2 – радиусы обмоток, n_1, n_2 – линейная плотность витков в обмотках); L, l – длины обмоток.

Функция $f(L/a_2, l/a_2)$ в общем виде определяется как

$$f(y_1, y_2) = \varphi(y_1 + y_2) - \varphi(y_1 - y_2), \quad (2)$$

при этом $\varphi(y) = \sqrt{1 + y^2}$.

Условие индуктивной развязки двух обмоток означает, что

$$M = K\Delta f(L/a_2, l/a_2) = 0. \quad (3)$$

Индуктивная развязка соленоида и обмотки развертки магнитного поля обеспечивается тем, что часть этой обмотки включена встречно другой ее части. Так, в случае, если обмотка развертки поля состоит из трех катушек (одной средней и двух крайних, которые включены встречно средней), условие (3) выполняется, когда

$$\Delta f = f(L/a_2, l/a_1) - f(L/a_2, l_2/a_1) + f(L/a_2, l_1/a_1) - \frac{1}{4}f(L/a_2, l_3/a_1) = 0. \quad (4)$$

На рисунке приведена в разрезе сверхпроводниковая магнитная система, которая состоит из соленоида, обмоток компенсации осевых и радиальных градиентов и обмотки развертки магнитного поля.

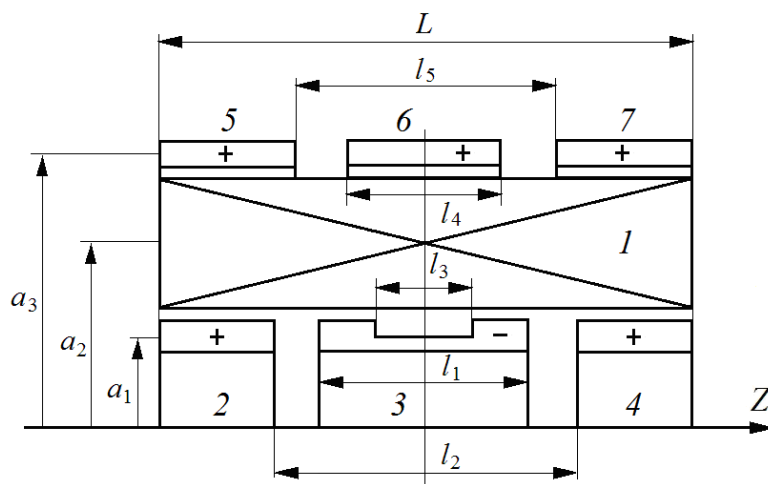


Рис. Сверхпроводниковая магнитная система: 1 – соленоид, 2–4 – обмотки развертки поля, 5–7 – обмотки градиента поля d^2H/dz^2

Задаваясь общей длиной сверхпроводниковой магнитной системы L и радиусами обмоток a_1 и a_2 , определяют длины обмоток развертки поля (2–4): общую длину l , длину обмотки средней катушки l_1 , зазор между обмотками крайних катушек l_2 и длину корректирующего наружного паза l_3 , выполненного в средней катушке. При этом длина обмотки средней катушки в два раза больше длины обмоток крайних, чтобы числа витков обмоток средней и двух крайних катушек были равны.

Так, для магнитной системы длиной $L = 300$ mm при среднем диаметре соленоида $2a_2 = 135$ mm размеры обмотки развертки магнитного поля, состоящей из трех катушек (из которых средняя включена встречно крайним и имеет с соленоидом нулевую индуктивную связь), будут следующими: $l_1 = 110$ mm, длина обмоток крайних катушек – по 55 mm, зазор между ними $l_2 = 190$ mm, длина наружного паза в средней катушке $l_3 = 42$ mm, средний радиус $a_1 = 71$ mm.

Аналогично определяют размеры обмоток квадратичного градиента поля d^2H/dz^2 согласно-включенных катушек (5–7), имеющих нулевую индуктивную связь с обмотками развертки магнитного поля: длину обмотки средней катушки l_4 , зазор между крайними катушками l_5 и средний радиус a_3 . Необходимо отметить, что длина обмотки средней катушки градиента поля d^2H/dz^2 в два раза меньше длины обмотки средней катушки обмотки развертки, а длина обмоток крайних катушек этого градиента равна 0.9 длины обмоток крайних катушек обмотки развертки поля. Обмотка квадратичного градиента поля, как правило, располагается снаружи соленоида.

Экспериментальные исследования предложенного решения по индуктивной развязке короткозамкнутых обмотки соленоида, обмотки компенсации квадратичного градиента поля d^2H/dz^2 и обмотки развертки магнитного поля проводили на сверхпроводниковой магнитной системе спектрометра ЭПР [6]. Сверхпроводниковый соленоид имел диаметр внутреннего отверстия 43 mm, наружный диаметр 142 mm, длину 190 mm и создавал магнитное поле до 7.5 Т с однородностью $3 \cdot 10^{-5}$ Ое в объеме ампулы диаметром и длиной 5 mm. Для повышения однородности магнитного поля до 10^{-6} Ое использовали сверхпроводниковые обмотки компенсации осевых dH/dz , d^2H/dz^2 и радиальных dH/dx , dH/dy градиентов поля, которые располагали снаружи соленоида. Обмотки градиентов поля dH/dz , dH/dx и dH/dy выполнены согласно [2]. Обмотка квадратичного градиента поля d^2H/dz^2 состоит из трех однослойных согласно-включенных катушек: длина средней равна 34.5 mm, длина крайних – по 32 mm, общая длина 190 mm, а средний диаметр 144 mm. Все обмотки градиентов поля изготовлены из сверхпроводника сплава НТ-50 диаметром 0.38 mm и закорочены ключами.

Сверхпроводниковая обмотка развертки магнитного поля намотана на отдельном каркасе и расположена в отверстии соленоида. Она состоит из обмоток трех катушек – основной средней и двух крайних, включенных встречно средней. Внутренний диаметр обмотки 35 mm, наружный – 39.6 mm, длина

обмотки средней катушки 66.8 mm, длина обмоток крайних – по 34.4 mm, зазор между средней и крайними катушками 27.7 mm. Для обеспечения высокой однородности поля развертки средняя обмотка содержит внутренний корректирующий паз длиной 36 mm и высотой в два слоя обмотки. Обмотка намотана сверхпроводниковым проводом диаметром 0.33 mm.

Исследования проводили в магнитном поле соленоида с индукцией 6 Т. Для измерения величины и однородности магнитного поля использовали тесламетр ЯМР [7]. После включения обмоток компенсации градиентов поля однородность поля в объеме рабочей ампулы диаметром 5 mm с тяжелой водой D₂O была улучшена до $2 \cdot 10^{-6}$ Ое. Коэффициент индуктивной связи обмотки развертки магнитного поля с короткозамкнутой обмоткой соленоида составил менее $3 \cdot 10^{-3}$, что привело к изменению тока в соленоиде не более чем на 0.012 А при величине поля развертки 0.1 Т («замороженный» ток в соленоиде равен 40 А). Коэффициент индуктивной связи обмотки развертки поля с обмоткой квадратичного градиента d^2H/dz^2 составил менее 10^{-3} , а величина индуктивно наведенного тока в этой обмотке – не более 0.2 А, что не повлияло на ранее достигнутую высокую однородность магнитного поля соленоида («замороженный» в обмотке d^2H/dz^2 ток коррекции был равен 9 А). Собственная неоднородность поля развертки величиной 0.1 Т была на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ Ое, а ее влияние на однородность магнитного поля соленоида составило: $1 \cdot 10^{-4} \times 0.1 \text{ Т} / 6 \text{ Т} = 1.7 \cdot 10^{-6}$ Ое в объеме рабочей ампулы.

Выводы

1. Разработанная методика расчета сверхпроводниковой магнитной системы с однородным магнитным полем, состоящей из соленоида, обмоток компенсации осевых и радиальных градиентов и обмотки развертки поля, позволяет определять конструкцию и соотношение размеров обмотки квадратичного градиента поля d^2H/dz^2 и обмотки развертки поля, которые обеспечивают индуктивную развязку обмотки развертки с короткозамкнутым соленоидом и обмоткой d^2H/dz^2 .

Обмотка квадратичного градиента поля выполнена в виде трех однослойных согласно-включенных катушек, а обмотка развертки – также в виде трех катушек, однако средняя катушка включена встречно крайним. Приведено также соотношение длин обмоток этих катушек.

2. Экспериментальные исследования на магнитной системе для спектрометра ЭПР показали, что коэффициент индуктивной связи обмотки развертки с короткозамкнутой обмоткой соленоида составил менее $3 \cdot 10^{-3}$, что привело к изменению тока в соленоиде менее чем на 0.012 А (ток в соленоиде равен 40 А, а амплитуда поля развертки 0.1 Т). Коэффициент связи обмотки квадратичного градиента d^2H/dz^2 с обмоткой развертки составил не более 10^{-2} . При токе коррекции однородности поля соленоида 9 А индуктивно наведенный ток в короткозамкнутой обмотке d^2H/dz^2 не превышал 0.2 А.

1. Д. Монтомери, Получение сильных магнитных полей с помощью соленоидов, Мир, Москва (1971).
2. В.Б. Назаров, В.А. Забродин, И.С. Краинский, Л.И. Гальперин, ПТЭ № 5, 208 (1971).
3. В.А. Забродин, И.С. Краинский, В.Б. Назаров, Л.И. Гальперин, ПТЭ № 1, 220 (1973).
4. В.И. Курочкин, А.Я. Лаптиенко, Н.В. Таряник, В.В. Сухой, В.В. Шапаренко, ПТЭ № 6, (1982).
5. В.В. Сухой, В.И. Курочкин, А.Я. Лаптиенко, А.О. Тимошенко, Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая и ядерная физика вып. 3(17), с. 50–55 (1981).
6. Д.В. Варюхин, Н.В. Таряник, Е.А. Дворников, Д.О. Федюк, ФТВД 27, № 2, 98 (2017).
7. А.А. Глуценко, А.Я. Лаптиенко, Н.Н. Карагай, В.И. Курочкин, Измерительная техника № 6, 56 (1984).

D.O. Feduk, D.V. Varyukhin, N.V. Taryanik

SUPERCONDUCTING MAGNETIC SYSTEM CHARACTERIZED BY HOMOGENEOUS MAGNETIC FIELD

A superconducting magnetic system is described that forms strong magnetic field characterized by high homogeneity that can be used in spectrometers of electron paramagnetic resonance (EPR) and nuclear magnetic resonance (NMR). The method of calculation and the design of the coils providing an inductive uncoupler with a short-circuited solenoid are presented. The ratio of the coil lengths for the quadratic gradient and the sweep is found. The tests of the magnetic system of an EPR spectrometer have demonstrated that the coefficient of the inductive coupling of the sweep coil and the short-circuited coil of the solenoid is $3 \cdot 10^{-3}$. This fact resulted in the change of the solenoid current by 0.012 A at the sweeping field of 0.1 T. The coefficient of coupling of the quadratic gradient coil and the sweeping coil d^2H/dz^2 does not exceed 10^{-2} . When the current of correction of the filed homogeneity is 9 A, the induced current if the short-circuited coil d^2H/dz^2 does not exceed 0.2 A.

Keywords: superconducting solenoid, magnetic field, coils of compensation of the field inhomogeneity, field sweeping coil, inductive coupling, field homogeneity

Fig. Superconducting magnetic system: 1 – solenoid, 2–4 – coils of the field sweeping, 5–7 – coils of the filed gradient d^2H/dz^2

Правила оформления рукописей для авторов журнала «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на цифровом носителе либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: ftvd_donetsk@mail.ru

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотации, ключевые слова, список литературы, подрисуночные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов;
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

Название статьи должно быть кратким, но информативным. Недопустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

Размерности физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

2. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

3. Формулы следует набирать в редакторе уравнений. *Все индексы должны быть на английском языке.* Экспоненту следует обозначать как «exр», а не как «е» в степени.

4. Рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям,

должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на $\frac{1}{2}$ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. *Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.*

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (*с указанием авторов и названия статьи*) на русском и английском языках на отдельных страницах.

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) на русском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

7. Список литературы приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

А.Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. Миныхов, ФТВД **13**, № 3, 36 (2003).

8. Подписуточные подписи должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка желательно выносить в подписуточную подпись.

9. Сведения об авторах необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные адреса и телефоны.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подписуточных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что журнал ФТВД включен в систему Российского индекса научного цитирования.

Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donfti.ru/main/ftvd-journal/>

Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*
Компьютерная верстка *Д.О. Федюк*

Государственное учреждение
«Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»
«Физика и техника высоких давлений»

Издатель: ГУ ДонФТИ
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114
Св. № 000102, сер. ААА, 15.02.2017 г.

Отпечатано в Цифровой типографии (ФЛП Артамонов Д.А.)
Свидетельство о регистрации ДНР серия АА02 № 51150 от 9 февраля 2015 г.
г. Донецк. Тел. (050) 886-53-63

Подп. в печать 28.09.2018 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9.98. Уч.-изд. л. 10.76. Тираж 100 экз. Зак. № . Цена свободная.