


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
4 2018

Содержание

УРБАНОВИЧ В.С., ШИПИЛО Н.В., JAWORSKA L., CYGAN S., ROSMUS M., MATOVIĆ B., ГРИГОРЬЕВ С.В., НИСС В.С. Влияние дисперсности порошка карбида бора и режимов спекания под высоким давлением на микроструктуру и свойства полученной керамики.....	5
ЭФРОС Б.М., ГЛАДКОВСКИЙ С.В., ТЮТЕНКО В.С., ЭФРОС Н.Б. Влияние баротермомеханической обработки на фазовый состав, структуру и свойства метастабильных $(\gamma + \epsilon)$ -Fe–Mn-сталей	16
ДРОБОТЬКО В.Ф., ВАРЮХИН В.Н., БУКИН В.Г., СОКОЛОВ С.А., ГОЛОВИНОВ В.П. Влияние условий экстракции сверхвысоким давлением на выход масла из семян энотеры двулетней	22
КАСЬЯН Н.Н., ПЕТРЕНКО Ю.А., СТАРИКОВ Г.П. Особенности механизма формирования нагрузки на крепь выработок в условиях глубоких шахт.....	39
ТАРАСЕНКО Т.Н., РАДЮШ Ю.В., ЯНУШКЕВИЧ К.И. Сосуществование ферромагнитных и зарядовых неоднородностей в $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15\text{--}0.3$) в парамагнитной области температур	50

<i>ВАСИЛЬЕВ С.В., ПАРФЕНИЙ В.И., ЦВЕТКОВ Т.В., ТКАЧ В.И.</i> Связь между характеристиками нестационарности процесса зарождения кристаллов в металлических стеклах	66
<i>НИКОЛАЕНКО Ю.М., БУРХОВЕЦКИЙ В.В., КОРНЕЕВЕЦ А.С., ЭФРОС Н.Б., РЕШИДОВА И.Ю.</i> О точности оценки толщины эпитаксиальных LSMO пленок по SEM изображению поперечного слоя пленочных структур	78
<i>ШЕЛЕСТ В.В., ЧЕРВИНСКИЙ Д.А.</i> Применение исчисления дифференциальных внешних форм в термодинамике. II. Определение соотношений между термодинамическими коэффициентами на основе исчисления внешних дифференциальных форм	83
<i>МАЛАШЕНКО В.В., МАЛАШЕНКО Т.И.</i> Динамическое взаимодействие структурных дефектов в металлах и сплавах при воздействии лазерных импульсов	108
<i>ГАЛИНСКИЙ М.К., РУМЯНЦЕВ В.В.</i> Формирование трехмерной интерференционной картины излучения лазерного источника.....	114
<i>БУТЬКО В.Г., ГУСЕВ А.А.</i> Ширина запрещенной щели в хиральных углеродных нанотрубках	122
<i>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 2018 ГОД</i>	128

Contents

<i>URBANOVICH V.S., SHIPILO N.V., JAWORSKA L., CYGAN S., ROMUS M., MATOVIC B., GRIGORIEV S.V., NISS V.S.</i> Effect of the degree of dispersion of boron carbide powder and the modes of sintering under high pressure on the microstructure and the properties of the ceramics produced.....	5
<i>EFROS B.M., GLADKOVSKI S.V., TYTENKO V.S., EFROS N.B.</i> Effect of barothermomechanical treatment on phase composition, structure and properties of the metastable ($\gamma + \epsilon$)-Fe-Mn steels	16
<i>DROBOT'KO F.V., VARYUKHIN V.N., BUKIN G.V., SOKOLOV S.A., GOLOVINOV V.P.</i> Effect of conditions of extraction by super-high pressure on the yield of oil of tree primrose	22
<i>KASYAN N.N., PETRENKO Yu.A., STARIKOV G.P.</i> Features of the mechanism of formation of the load on a timber in deep mines.....	39
<i>TARASENKO T.N., RADYUSH Yu.V., YANUSHKEVICH K.I.</i> Coexistence of ferromagnetic and charge inhomogeneities in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15-0.3$) within the paramagnetic temperature range.....	50

<i>VASILIEV S.V., PARFENIY V.I., TSVETKOV T.V., TKATCH V.I.</i> Relation between the characteristics of transient behavior of the crystal nucleation in metal glasses	66
<i>NIKOLAENKO Yu.M., BURKHOVETSKII V.V., KORNEEVETS A.S., EFROS N.B., RESHIDOVA I.Yu.</i> On accuracy of estimation of the thickness of the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ epitaxial films by SEM images of the transversal chipping of film structures	78
<i>SHELEST V.V., CHERVINSKII D.A.</i> Application of calculation of exterior differential forms to thermodynamics. II. Relations between thermodynamic coefficients derived from calculation of external differential forms	83
<i>MALASHENKO V.V., MALASHENKO T.I.</i> Dynamic interaction of structural defects in metals and alloys under exposure of laser pulses	108
<i>GALINSKY M.K., RUMYANTSEV V.V.</i> Formation of three-dimensional interference pattern of laser source radiation	114
<i>BOUTKO V.G., GUSEV A.A.</i> Width of the forbidden gap in chiral carbon nanotubes.....	122
<i>AUTHOR'S INDEX 2018</i>	128

PACS: 81.20.Ev

В.С. Урбанович¹, Н.В. Шипило¹, L. Jaworska², S. Cygan², M. Rosmus²,
B. Matovic³, С.В. Григорьев⁴, В.С. Нисс⁴

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ПОРОШКА КАРБИДА БОРА И РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОЙ КЕРАМИКИ

¹ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

²The Institute of Advanced Manufacturing Technology, Krakow, Poland

³Vinca Institute of Nuclear Sciences, Serbia

⁴Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

Статья поступила в редакцию 9 ноября 2018 года

Исследованы микроструктура, плотность и твердость керамических образцов, спеченных из порошков карбида бора различной дисперсности без использования активирующих добавок при давлении 4 GPa и температурах 1200–2000 °С. Установлено, что наиболее высокая (2.50 g/cm^3) плотность достигается у керамики из порошка с бимодальным распределением частиц по размерам. Он содержит более мелкую субмикронную фракцию размером 270–300 nm и более грубую со средним размером до 4.5 μm . Обнаружено, что с увеличением дисперсности порошка максимум на кривых зависимости твердости образцов от температуры спекания сдвигается в сторону более низких температур. Образцы с наиболее высокой твердостью 40 GPa получены из микронного порошка с размером частиц от 3.0 до 12.0 μm . Установлено, что при более высоких (7.7 GPa) давлениях спекания такого порошка плотность и твердость образцов карбида бора повышаются без существенного роста зерна за счет большей степени уплотнения исходного порошка, уменьшения пор в структуре материала и малого времени спекания. Изготовлен высокоплотный сверхтвердый керамический материал из карбида бора с мелкозернистой структурой ($D \sim 0.5\text{--}1.3 \mu\text{m}$), относительной плотностью 99.6%, твердостью по Виккерсу HV1 47 GPa, модулем Юнга $E = 417\text{--}469 \text{ GPa}$ и величиной коэффициента Пуассона $\mu = 0.17\text{--}0.18$.

Ключевые слова: карбид бора, дисперсность, высокие давления и температуры, микроструктура, плотность, твердость

Введение

Карбид бора B_4C обладает широким спектром физических, физико-механических и химических свойств и является перспективным материалом для различных отраслей промышленности, но наиболее значимые его харак-

теристики – прочностные свойства и низкий удельный вес [1]. Для достижения высоких эксплуатационных характеристик изделий из B_4C необходимо наличие плотной мелкозернистой структуры [2]. Главная проблема при изготовлении из него прочных материалов состоит в трудности достижения беспористого состояния образцов. Это связано с низкой диффузионной подвижностью при спекании карбида бора, что обусловлено наличием в этом соединении сильных ковалентных связей. Введение в его порошок определенных добавок активирует процесс уплотнения за счет жидкофазного спекания. Однако при спекании без давления, даже при использовании добавок, уплотнение B_4C все еще затруднено [3].

Основными методами получения поликристаллического карбида бора без использования активирующих добавок являются: горячее прессование, метод искрового плазменного спекания (spark plasma sintering – SPS) и спекание под высоким давлением. Применение метода горячего прессования не позволяет достичь высокой плотности B_4C , наблюдается рост зерна в структуре материала, что обусловлено длительностью процесса спекания. SPS-метод ограничивает рост зерна, способствует лучшему уплотнению и повышению физико-механических характеристик, однако также требует большого времени спекания. Наиболее высокие показатели твердости керамики из карбида бора достигнуты с использованием спекания при высоких давлениях. Этот метод позволяет сократить время спекания, сформировать плотную мелкозернистую структуру материала и повысить его физико-механические свойства.

Анализ характеристик спеченных образцов, полученных с использованием техники высоких давлений и температур [4–7], показывает, что наилучшие результаты по плотности (99.65%) и наименьшему размеру зерна ($D \sim 2.1 \mu m$) достигнуты в работе [4] при спекании порошка карбида бора с размером частиц $d = 2.05 \mu m$ при давлении 4.5 GPa, температуре 1300°C и времени спекания 5 min. Твердость полученных образцов составляет 38.04 GPa. Низкая температура их спекания обеспечивает размер зерна, сопоставимый с размером частиц исходного порошка.

Более высокие значения твердости (40–41 GPa) образцов карбида бора получены авторами [5,6] при более высоких давлениях – соответственно 5.5 и 7.7 GPa и температурах спекания 1927–2000°C. Время спекания достигало 4 min. При этом использовались достаточно грубые порошки с размером частиц $d = 2\text{--}80 \mu m$ [5] и $27\text{--}108 \mu m$ [6]. Поэтому достигнутые значения относительной плотности составляли 93–98.4%.

Известно, что на свойства карбида бора существенное влияние оказывает и его стехиометрический состав. Например, физико-механические свойства композиционных покрытий на основе карбида бора при величине отношения B/C , близкой к 4, имеют максимальные значения, а отклонение от этой величины приводит к их снижению [8]. Кроме того, дисперсность исходного порошка также воздействует на характеристики спеченного материала. Однако в случае спекания под высоким давлением этот вопрос изучен недостаточно.

Цель настоящей работы – исследование влияния дисперсности порошка карбида бора и режимов спекания под высоким давлением без использования активирующих добавок на микроструктуру и свойства полученной керамики.

1. Методика эксперимента

В качестве исходных использовали порошки карбида бора различной дисперсности: B_4C (А) (Electrozshmelzwerk, Kempten, Germany); B_4C (В) (ФГУП «УНИХИМ С ОЗ», Екатеринбург, Россия); B_4C (С) («Н.С. Stark», Germany) в состоянии поставки.

Спекание проводили при двух величинах давления – 4 и 7.7 GPa. При $P = 4$ GPa и температурах $T = 1200–2000^\circ\text{C}$ использовали устройство высокого давления типа «наковальни с углублениями» [9] и пресс ДО-137А усилием 5 MN. Цилиндрические порошковые заготовки диаметром 11 mm и высотой 4 mm прессовали в стальной пресс-форме при $P = 1.0$ GPa. Спекание заготовок, помещенных внутри составного графитового нагревателя, осуществляли в контейнерах из прессованного литографского камня. Торцы заготовок изолировали от нагревателя прокладками из прессованного гексагонального нитрида бора. Спекание при $P = 7.7$ GPa и $T = 1600–2000^\circ\text{C}$ производили в АВД типа «тороид» на прессовой установке ДО 044 усилием 25 N. Методика приготовления образцов диаметром 13 mm описана в работе [10]. Контроль режимов спекания осуществляли при помощи контроллера спекания КС-5 [11]. Скорость нагрева спекаемых образцов достигала $2000–3000^\circ\text{C}/\text{min}$, а время спекания составляло 60 s.

Плотность спеченных образцов устанавливали методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Относительная погрешность определения плотности составляла не более 0.2%. Твердость по Виккерсу HV1 измеряли на микротвердомере МНТ-240 LECO (США) при нагрузке 9.8 N. Элементный состав карбида бора определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Исследования микроструктуры образцов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа S-4800 фирмы «Hitachi» в НПЦ «Белмикросистемы» НПО «Интеграл». Для определения фазового состава полученных образцов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение) с монохроматором из пиролитического графита при напряжении на аноде $U = 30$ kV и токе $I = 20$ mA.

2. Результаты и обсуждение

Данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исходных порошков карбида бора (табл. 1) свидетельствуют о наличии небольшого количества (до ~ 0.4 at.%) примесей, основной из которых является кислород.

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения частиц различных порошков карбида бора. Видно, что порошки отличаются зернистостью и морфологией частиц. Порошок B_4C (А) субмикронный ($d =$

= 100–750 nm), содержащий незначительное количество более крупных частиц размером до 3.7 μm . Порошок В₄С (В) с бимодальным распределением частиц по размерам включает более мелкую субмикронную фракцию с $d = 270\text{--}300\text{ nm}$ и более грубую со средним размером $d = 4.5\text{ }\mu\text{m}$. Порошок В₄С (С) содержит частицы осколочной формы с $d = 3\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$. Имеется небольшое количество значительно более мелких осколков с $d \sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ и более крупных с размером до 12 μm .

Таблица 1

Химический состав порошков карбида бора

Обозначение порошка	Химический состав, at.%				В/С
	В	С	О	Другие элементы	
В ₄ С (А)	80.84	18.81	0.35	–	4.3
В ₄ С (В)*	79.17	20.60	0.23	–	3.8
В ₄ С (С)	80.28	19.34	0.27	0.11	4.2

*Данные химического состава порошка уточнены по сравнению с приведенными нами ранее в сборнике «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения» (ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев (2018), вып. 21, с. 332–344).

Микроструктура образцов, спеченных из различных порошков карбида бора при $P = 4$ и 7.7 GPa в интервале температур 1400–2000°C, представлена на рис. 2.

Установлено, что в процессе спекания при $P = 4$ GPa с увеличением температуры от 1400 до 1800°C размер зерна в структуре материала уменьшается: для образцов В₄С (А) – с 0.04–1.62 до 0.01–1.33 μm , для В₄С (В) – с 0.27–0.63 до 0.07–0.39 μm , для В₄С (С) – с 0.6–2.4 до 0.5–1.33 μm .

Для микроструктуры образцов В₄С (А) характерно наличие игл (рис. 2,а,б). Зеренная структура образцов В₄С (С), полученных при $P = 4$ GPa, является неоднородной в интервале температур спекания 1600–2000°C (рис. 2,з–е). В образцах, спеченных при 1600°C, наблюдается первичная рекристаллизация: на межзеренных границах деформированных зерен со средним размером $D \sim \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ видны зародыши новых зерен с $D \sim 0.1\text{--}0.2\text{ }\mu\text{m}$ и поры (рис. 2,з). С повышением температуры спекания до 1800°C в процессе собирательной рекристаллизации происходит увеличение размеров мелких зерен. Формируется практически беспористая структура с $D = 0.5\text{--}2.1\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 2,д). При повышении температуры спекания до 2000°C наблюдается дальнейший рост зерен до размеров 1.0–3.1 μm , а на стыках происходит порообразование (рис. 2,е).

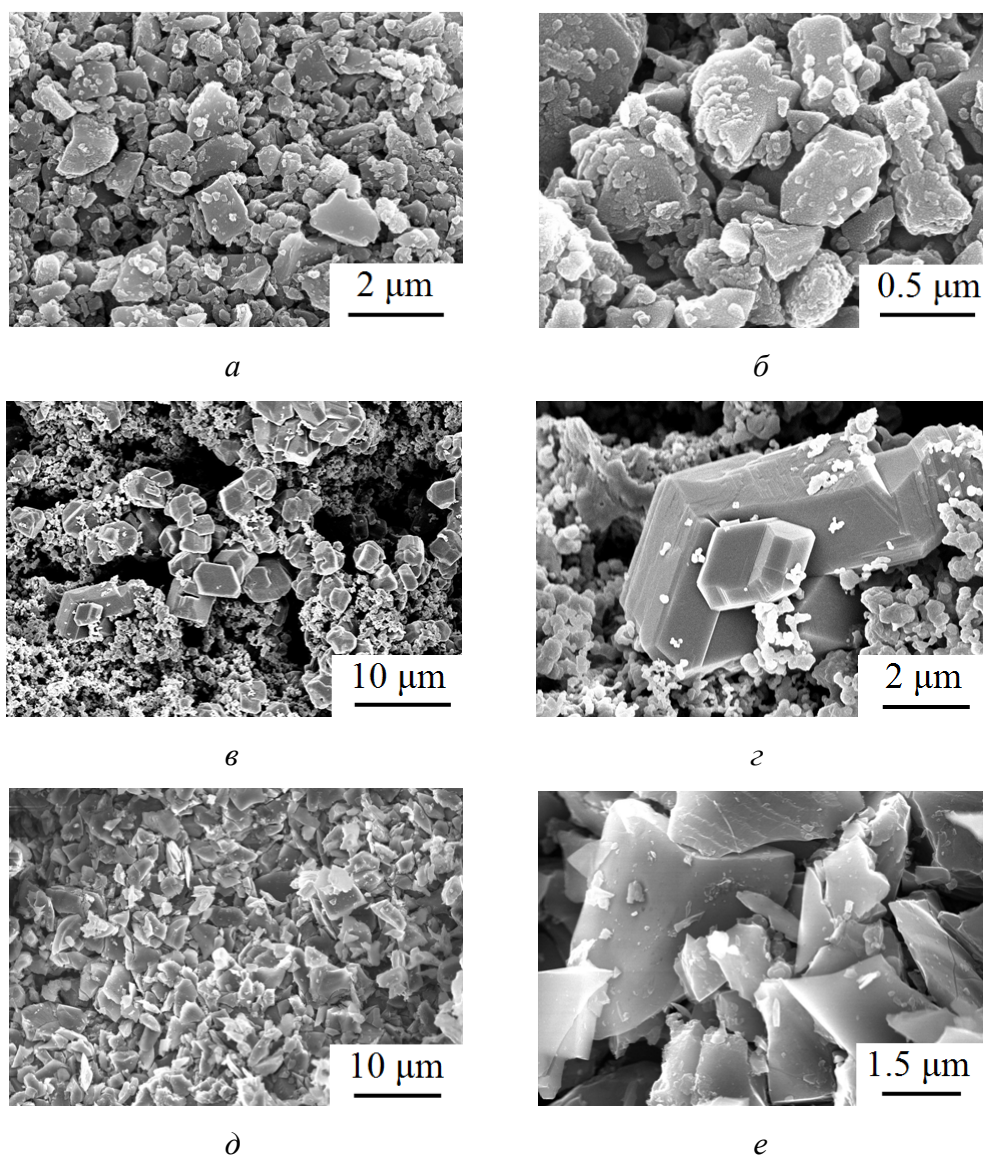


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения порошков карбида бора B_4C (А) (а, б), B_4C (В) (в, г), B_4C (С) (д, е) при различном увеличении: а – 12000, б – 50000, в – 3000, г – 2000, е – 15000

На рис. 3 показаны изменения плотности (а) и твердости (б) образцов карбида бора, полученных в различных режимах спекания. Установлено, что при $P = 4$ ГПа наибольшая плотность достигается у керамики, изготовленной из порошка B_4C (В) с бимодальным распределением частиц по размерам (270–300 нм и 4.5 μm) (рис. 3,а), в отличие от образцов, спеченных из микронного B_4C (С) и субмикронного B_4C (А) порошков. Однако максимальное значение твердости (40 ГПа) получено у образцов из наиболее крупного порошка B_4C (С) (рис. 3,б), что может быть связано со стехиометрией исходного материала, т.е. с более высоким атомным отношением В/С = 4.2 по сравнению B_4C (В) (табл. 1). При спекании наиболее дисперсного порошка

B_4C (А) с близким значением $B/C = 4.3$ характер изменения твердости в зависимости от температуры спекания заметно отличается от такового для других порошков карбида бора, и максимальное значение твердости достигается при более низкой температуре $1400^\circ C$ (рис. 3,б).

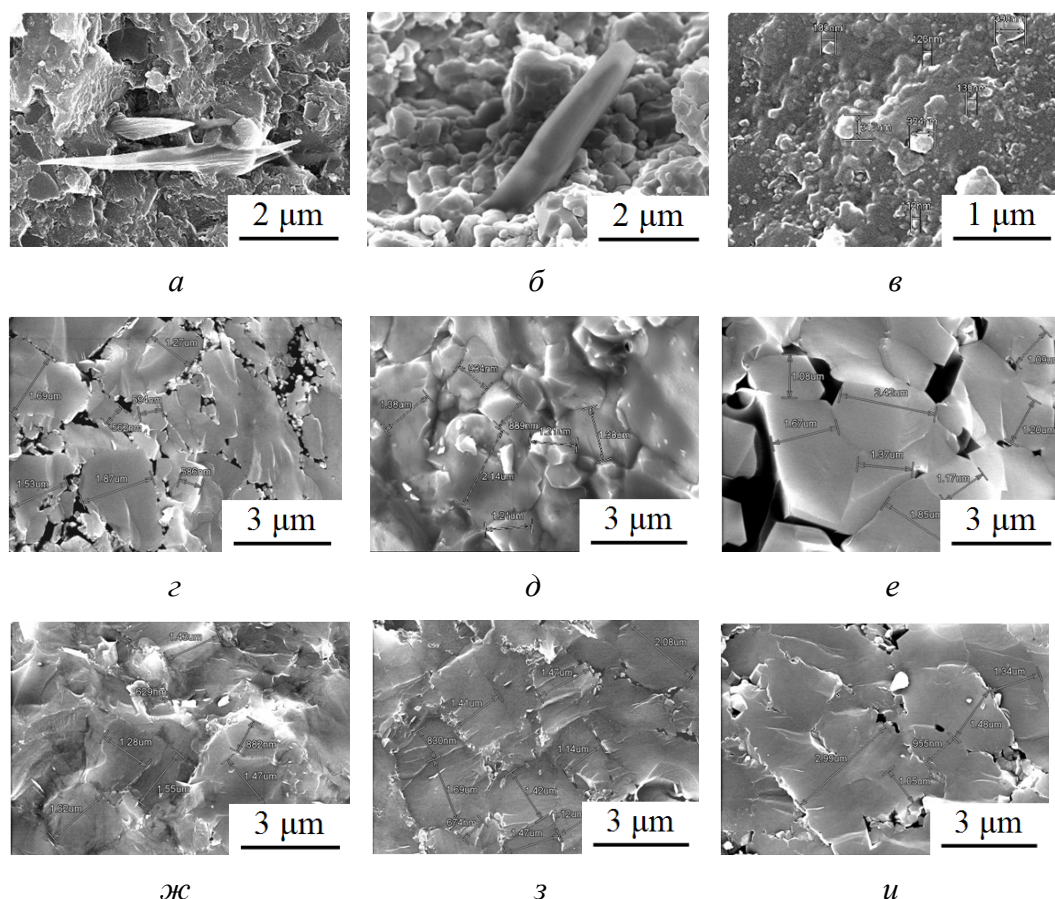


Рис. 2. Микроструктура образцов карбида бора B_4C (А) (а, б), B_4C (В) (в) и B_4C (С) (г–и), спекенных при давлениях 4 GPa (а–е), 7.7 GPa (ж–и) и температурах, $^\circ C$: 1400 (а), 1600 (г, ж), 1800 (б, в, д, з), 2000 (е, и)

Таким образом, применяя более крупный порошок B_4C (С) в условиях высоких давлений (4 GPa) и температур ($1800^\circ C$), можно получить керамический материал с твердостью до 40 GPa. Поэтому данный порошок был использован нами в дальнейшем для спекания при более высоком давлении 7.7 GPa.

Микроструктура образцов, спекенных при $P = 7.7$ GPa, достаточно однородная (рис. 2, ж–и) и более плотная, чем при $P = 4$ GPa, с незначительным количеством нанопор. С повышением температуры спекания наблюдается рост отдельных зерен: 0.6–1.5 μm (при $1600^\circ C$), 0.8–1.5 (при $1800^\circ C$), 0.9–3.0 μm (при $2000^\circ C$). Следует отметить, что характер разрушения у образцов, спекенных при $T = 1800^\circ C$ и $P = 7.7$ GPa, транскристаллитный в отличие от образцов, спекенных при этой же температуре, но при более низком давлении 4 GPa, где наблюдается интеркристаллитное разрушение.

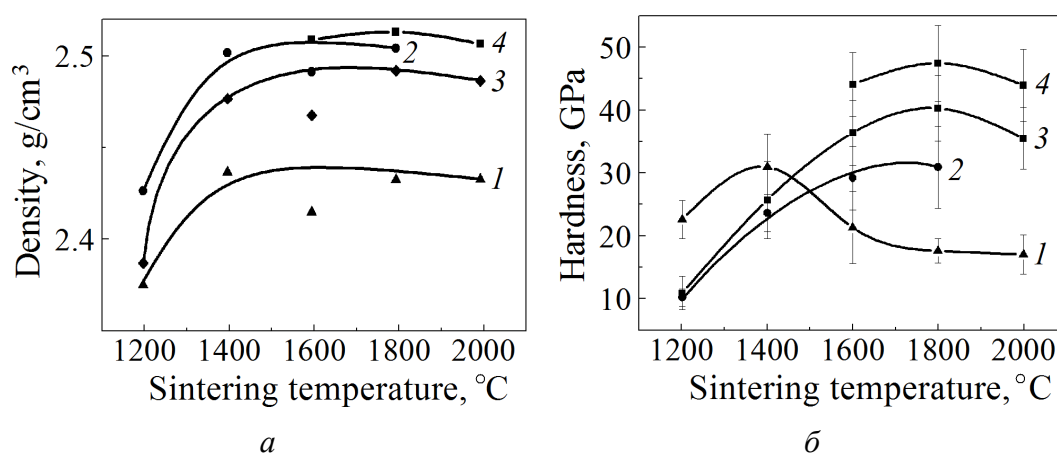


Рис. 3. Зависимости плотности (а) и твердости (б) образцов карбида бора от температуры спекания: 1 – B_4C (А), 2 – B_4C (В), 3, 4 – B_4C (С) при давлениях 4 GPa (1, 2, 3) и 7.7 GPa (4)

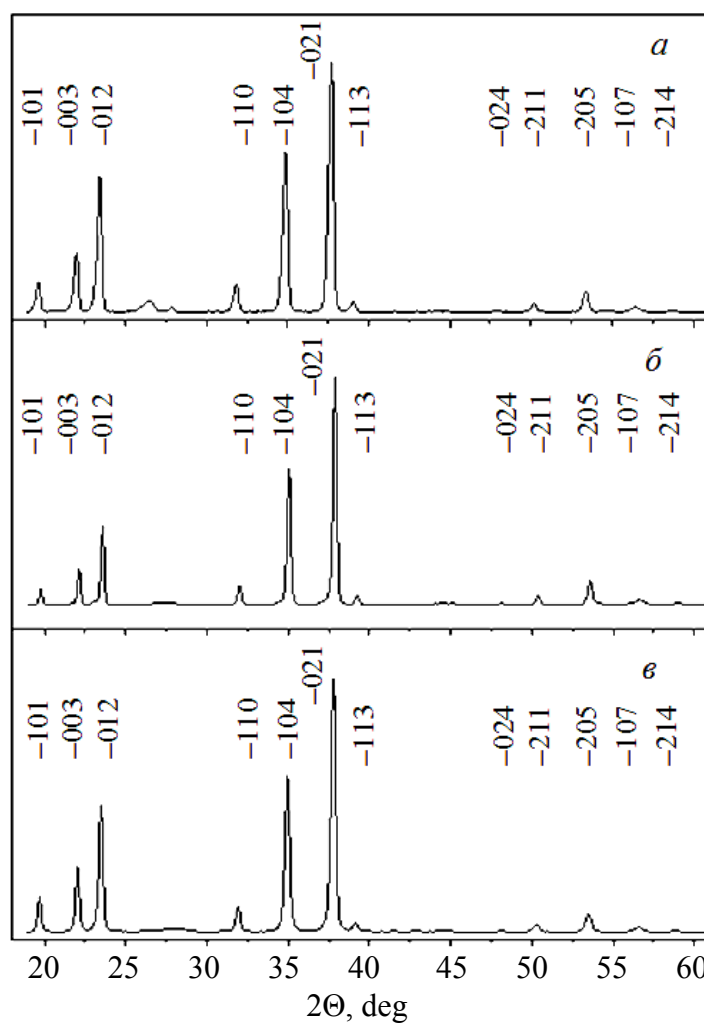


Рис. 4. Спектры рентгеновской дифрактометрии исходного порошка (а) и образцов карбида бора, полученных при давлениях 4 (б) и 7.7 GPa (в)

Используя при спекании более высокое давление 7.7 GPa, можно увеличить плотность за счет большего дробления исходного порошка [6], его уплотнения и уменьшения пор в структуре материала. С увеличением температуры спекания до 1800°C при $P = 4$ GPa твердость и плотность полученной керамики возрастают (рис. 3). Повышение давления спекания до 7.7 GPa приводит к увеличению этих параметров. При 1800°C формируется плотная структура (см. рис. 2, д, з) и достигаются максимальные значения плотности 2.49 и 2.51 g/cm³, а также твердости ~ 40 и ~ 47 GPa соответственно для давлений 4 и 7.7 GPa. При более высоком давлении величина относительной плотности составляет 99.6% от теоретического значения. Дальнейшее повышение температуры спекания до 2000°C приводит к незначительному снижению плотности и твердости образцов, что связано с процессами рекристаллизации и образования пористости.

Значения модуля Юнга E образцов, спеченных под давлением 7.7 GPa в интервале температур 1800–2000°C, составляют 417–469 GPa, а коэффициент Пуассона $\mu = 0.17$ –0.18.

На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы исходного порошка В₄С (С) и образцов, спеченных при давлениях 4 и 7.7 GPa при температуре 1800°C. На дифрактограммах можно видеть, что выявленные пики соответствуют фазе В₄С. При этом для порошка на углах дифрактограмм ~ 26.5 и 27.9° наблюдаются рефлексы соответственно свободного углерода и оксида бора В₂О₃, интенсивность которых значительно уменьшается в спеченных образцах.

Таблица 2

Режимы спекания и характеристики образцов карбида бора, спеченных различными методами

$d, \mu\text{m}$	Режимы спекания	$\rho_{\text{rel}}, \%$	$D, \mu\text{m}$	HV1, GPa	Источник
Горячее прессование					
0.68–3.58	100 МПа, 1900°C, 30 min	99.73	1.96	37.85	[12]
SPS					
0.5	75 МПа, 1700°C, 3 min	100	0.688	36.4	[13]
~ 0.22	75 МПа, 1700°C, 3 min	98.7	0.37	37.8	[14]
2.36	80 МПа, 1700°C, 5 min	99.7	2.36	37.8	[15]
Высокие давления					
2–80	5.5 GPa, 1927°C, 1 min	93	–	40	[7]
2–80	5.5 GPa, 1927°C, 4 min	98.4	0.1–7	41	[5]
27–108	7.7 GPa, 2000°C, 4 min	90–93	0.1–7	41	[6]
2.05	4.5 GPa, 1300°C, 5 min	99.65	~ 2.1	38.04	[4]
3–5	4 GPa, 1800°C, 60 s	98.8	1.1	40	Наши данные
	7.7 GPa, 1800°C, 60 s	99.6	1.3	47	

Для сравнения с нашими результатами в табл. 2 приведены данные по наибольшим значениям твердости по Виккерсу HV1 других авторов с указанием значений относительной плотности ρ_{rel} и среднего размера зерна D в зависимости от режимов и методов спекания порошка B_4C различной дисперсности d .

Как следует из табл. 2, полученное нами значение твердости 40 GPa для давления спекания 4 GPa хорошо согласуется с результатами работ других авторов [4–7, 12–15], а твердость образцов, спеченных при давлении 7.7 GPa, значительно выше (47 GPa). Можно полагать, что более высокая, чем в работе [4], твердость наших образцов карбида бора при одинаковой плотности, близкой к теоретическому значению, обусловлена большим давлением при спекании, обеспечивающим более высокую прочность межзеренных границ.

Заключение

Исследовано влияние дисперсности порошков карбида бора различной зернистости на их спекаемость при $P = 4$ GPa в интервале температур 1200–2000°C. Установлено, что наиболее высокая (2.50 g/cm^3) плотность достигается в керамике из порошка B_4C (B) с бимодальным распределением частиц по размерам (270–300 nm и $4.5 \text{ }\mu\text{m}$). При спекании наиболее дисперсного порошка B_4C (A) с размером частиц 100–750 nm, содержащего незначительное количество более крупных частиц размером до $3.7 \text{ }\mu\text{m}$, максимальное значение твердости ~ 31 GPa достигалось в области более низких температур (1400°C). Образцы с более высокой твердостью (40 GPa) получены из менее дисперсного порошка B_4C (C) с частицами осколочной формы со средним размером 3–5 μm , содержащего незначительное количество мелких осколков размером ~ 200 nm и более крупных размером до $12 \text{ }\mu\text{m}$.

Изучено влияние давления при спекании (4 и 7.7 GPa) на микроструктуру и физико-механические свойства спеченной керамики из менее дисперсного порошка B_4C (C). Установлено, что с увеличением давления от 4 до 7.7 GPa плотность и твердость спеченных образцов карбида бора повышаются до 2.51 g/cm^3 и 47 GPa соответственно без существенного роста зерна в структуре материала. При этом значения модуля Юнга E образцов, спеченных под давлением 7.7 GPa в интервале температур 1800–2000°C, составляют 417–469 GPa, а коэффициент Пуассона $\mu = 0.17$ –0.18. Высокое значение твердости полученного материала обусловлено малым размером зерна (который обеспечивается коротким временем и высоким давлением при спекании), а также повышением прочности межзеренных границ. Полученные результаты будут использованы при разработке новых композиционных материалов на основе карбида бора различного назначения.

1. Р.А. Андриевский, Успехи химии **81**, 549 (2012).
2. М.В. Кременчугский, Г.Г. Савкин, В.И. Малинов, А.И. Рачковский, Г.Ю. Сморгков, Российские нанотехнологии **3**, № 3–4, 141 (2008).
3. A.K. Suri, C. Subramanian, J.K. Sonber, T.S.R.C. Murthy, Int. Mater. Rev. **55**, 4 (2010).

4. L. Liu, X. Li, Q. He, L. Xu, X. Cao, X. Peng, C. Meng, W. Wang, W. Zhu, Y. Wang, J. Am. Ceram. Soc. **101**, 1289 (2018).
5. A.A. Shulzhenko, D.A. Stratiichuk, G.S. Oleinik, N.N. Belyavina, V.Ya. Markiv, Powder Metallurgy and Metal Ceramics **44**, 75 (2005).
6. Д.А. Стратийчук, в сб.: Укр НДІ Вогнетривів ім. А.С. Бережного», Харьков. (2010), с. 119.
7. Д.А. Стратийчук, А.А. Шульженко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, Сверхтвердые материалы № 4, 11 (2003).
8. K. Niihara, A. Nakahira, T. Hirai, J. Am. Ceram. Soc. **67**, 13 (1984).
9. В.С. Урбанович, В.С. Нусс, С.В. Григорьев, P. Klimczyk, L. Jaworska, S. Cygan, Л.В. Судник, Т.Д. Маликина, ФТВД **27**, № 2, 108 (2017).
10. P. Klimczyk, P. Figiel, I. Petrusha, A. Olszyna, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering **44**, № 2, 198 (2011).
11. V.S. Urbanovich, G.G. Shkatulo, Powder Metallurgy and Metal Ceramics **42**, 19 (2003).
12. X. Zhang, H. Gao, Z. Zhang, R. Wen, G. Wang, J. Mu, H. Che, X. Zhang, Ceram Int. **43**, 6345 (2017).
13. B.M. Moshtaghioun, J. Eur. Ceram. Soc. **33**, 361 (2013).
14. B.M. Moshtaghioun, F.L. Cumbreira, A.L. Ortiz, M. Castillo-Rodríguez, D. Gómez-García, J. Eur. Ceram. Soc. **34**, 841 (2014).
15. W. Ji, S.S. Rehman, W. Wang, H. Wang, Y. Wang, J. Zhang, F. Zhang, Z. Fu, Sci Rep. **5**, 1 (2015).

V.S. Urbanovich, N.V. Shipilo, L. Jaworska, S. Cygan, M. Rosmus,
B. Matovic, S.V. Grigoriev, V.S. Niss

EFFECT OF THE DEGREE OF DISPERSION OF BORON CARBIDE POWDER AND THE MODES OF SINTERING UNDER HIGH PRESSURE ON THE MICROSTRUCTURE AND THE PROPERTIES OF THE CERAMICS PRODUCED

The paper reports the results of testing of the microstructure, the density and the hardness of the ceramic samples sintered of boron carbide powders characterized by different degree of dispersion without activating agents under the pressure of 4 GPa and the temperature of 1200–2000°C. It is found that the highest density (2.50 g/cm^3) is achieved in the ceramics made of the powder with bimodal size distribution of the particles. It is composed by a fine submicron fraction of 270–300 nm in size and a rough one of 4.5 μm . It is stated that an increase in the powder dispersion results in a shift of the maximum of the sintering temperature dependences of the hardness towards lower temperatures. The samples characterized by the maximum hardness of 40 GPa are obtained by processing of a micron powder with the particle size ranging from 3.0 to 12.0 μm . It is found that under a higher pressure of sintering (7.7 GPa), the density and the hardness of the boron carbide samples increase without a substantial increment of the grain size due to enhanced degree of compaction of the original powder, reduction of pores within the structure and short time of sintering. A high-density super-hard boron carbide ceramics is produced that is characterized by a fine-grained structure ($D \sim 0.5\text{--}1.3 \mu\text{m}$), relative density of 99.6%, Vickers hardness HV1 of 47 GPa, Young modulus $E = 417\text{--}469 \text{ GPa}$ and Poisson ratio $\mu = 0.17\text{--}0.18$.

Keywords: boron carbide, dispersion, high pressures and temperatures, microstructure, density, hardness

Fig. 1. Electron microscopic images of boron carbide powders B₄C (A) (*a*, *б*), B₄C (B) (*в*, *г*), B₄C (C) (*д*, *е*) at varied magnification: *a* – 12000, *б* – 50000, *в* – 3000, *г* – 12000, *д* – 2000, *е* – 15000

Fig. 2. Microstructure of the boron carbide samples B₄C (A) (*a*, *б*), B₄C (B) (*в*) и B₄C (C) (*г*–*и*), sintered under pressure of 4 GPa (*a*–*е*), 7.7 GPa (*ж*–*и*) and the temperatures, °C: 1400 (*a*), 1600 (*г*, *ж*), 1800 (*б*, *в*, *д*, *з*), 2000 (*е*, *и*)

Fig. 3. Sintering temperature dependences of density (*a*) and hardness (*б*) of the boron carbide samples: 1 – B₄C (A), 2 – B₄C (B), 3, 4 – B₄C (C) under pressure of 4 GPa (1, 2, 3) and 7.7 GPa (4)

Fig. 4. Spectra of X-ray diffractometry of the original powder (*a*) and boron carbide samples produced under pressure of 4 GPa (*б*) and 7.7 GPa (*в*)

PACS: 83.20.Hn, 81.40.Vw, 81.40.Gh

Б.М. Эфрос¹, С.В. Гладковский², В.С. Тютенко¹, Н.Б. Эфрос¹

ВЛИЯНИЕ БАРОТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ
И СВОЙСТВА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ $(\gamma + \varepsilon)$ -Fe–Mn-СТАЛЕЙ

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

²Уральский государственный технический университет, Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 20 сентября 2018 года

Изучены фазовый состав, структура, механические свойства и характер разрушения метастабильных сталей типа Г20 после баротермомеханической обработки (БТМО) с использованием метода термогидропрессования (ТГП) в зависимости от степени и температуры пластического формоизменения.

Ключевые слова: железомарганцевые стали типа Г20, структура, субструктура, фазовый состав, механические свойства, термогидропрессование, характер разрушения

Метастабильные $(\gamma + \varepsilon)$ -Fe–Mn-стали находят все более широкое применение в различных отраслях машиностроения благодаря повышенным прочностным характеристикам в результате наличия в структуре ГПУ ε -мартенсита и способности к релаксации напряжений при $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -превращении [1,2]. Предварительная пластическая деформация этих сталей позволяет существенно повысить прочностные свойства за счет увеличения в структуре ГПУ ε -фазы и образования ОЦК α' -мартенсита. Однако обычные способы формоизменения технологически затруднительны. Кроме того, образование при данных способах обработки большого количества α' -мартенсита приводит к существенному охрупчиванию стали и к потере такого важного служебного свойства, как немагнитность [2].

В этой связи представляет интерес использование метода ТГП в цикле БТМО, поскольку деформирование в условиях высоких гидростатических давлений метастабильных $(\gamma + \varepsilon)$ -Fe–Mn-сталей позволяет расширить область существования ГПУ ε -фазы и стабилизировать аустенит к $\gamma, \varepsilon \rightarrow \alpha'$ -превращению.

В данной работе изучены фазовый состав, структура, механические свойства и характер разрушения разрывных образцов из пресс-изделий метастабильных Fe–Mn-сталей, дополнительно легированных кремнием, кобальтом и титаном, после БТМО. Деформацию методом ТГП осуществляли в интер-

вале температур $T_{\text{ТНР}} \approx (-196) - 400^\circ\text{C}$ непосредственно после охлаждения от температуры 400°C , что позволяло проводить ТГП и в аустенитной области ($M_{\text{in}}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} \approx 100^\circ\text{C}$).

Влияние параметров ТГП на фазовый состав метастабильных $(\gamma + \varepsilon)\text{-Fe-Mn-сталей}$ проиллюстрировано на примере стали 05Г20С2 (рис. 1). Характер изменения фазового состава согласуется с известными данными по влиянию высоких гидростатических давлений и пластической деформации на соотношения γ -, ε - и α' -фаз [3]. Повышение $T_{\text{ТНР}}$ вызывает изменение вида кривой 1 в результате уменьшения интенсивности деформационных мартенситных превращений. Кроме того, применение ТГП подавляет тенденцию к развитию обратного $\varepsilon \rightarrow \gamma$ -мартенситного превращения и способствует резкому снижению количества ферромагнитного ОЦК α' -мартенсита. После ТГП при $T_{\text{ТНР}} \geq 100^\circ\text{C}$ в структуре стали 05Г20С2 не обнаружено α' -мартенсита деформации, а количество ε -мартенсита значительно ниже, чем в исходном состоянии после закалки и составляет $\sim 50\text{--}10\%$ (см. рис. 1).

В процессе ТГП структура пресс-изделий метастабильных сталей типа Г20 также претерпевает существенные изменения. Структура сталей 05Г20С2 и 14Г20К2АФ после закалки состоит из пересекающихся пластин ε -мартенсита с габитусом $\{111\}_\gamma$ и остаточного аустенита с дефектами упаковки. ТГП при $T_{\text{ТНР}} = 20^\circ\text{C}$ приводит к искривлению и искажению прямолинейных огранок пластин ε -мартенсита, а рост количества систем плоскостей $\{111\}_\gamma$ в локальных участках остаточного аустенита, по которым образуются эти пластины, является причиной повышения количества ε -фазы (и дефектов упаковки) и фрагментации зерен аустенита. При увеличении степени $\varepsilon_{\text{ТНР}}$ до 30% и выше микроструктура пресс-изделий характеризуется потерей пластинчатого строения и появлением мелкодисперсной квазигомогенной структуры. Значительное искривление структурных элементов, в частности пластин ε -мартенсита, приводит к образованию «вихревой» структуры вследствие неоднородности деформации в текстурованных материалах [3].

Наряду с процессами скольжения и образования новых пластин ε -мартенсита ТГП при комнатной температуре приводит также к интенсивному двойникованию ε -фазы по $\{1012\}_\varepsilon$ $\langle 1011 \rangle_\varepsilon$ и образованию кристаллов ОЦК α' -мартенсита. Понижение $T_{\text{ТНР}}$ активизирует деформационное $\gamma, \varepsilon \rightarrow \alpha'$ -мар-

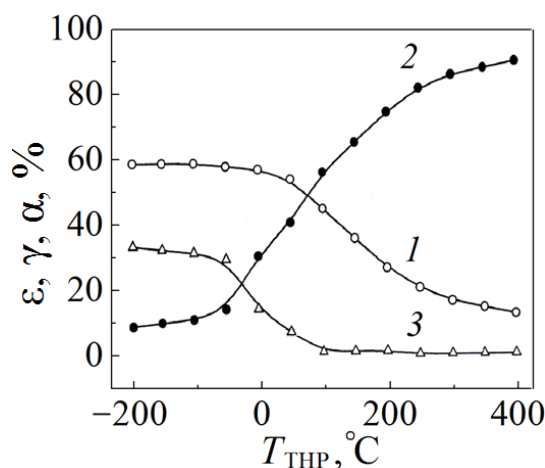


Рис. 1. Влияние БТМО на фазовый состав пресс-изделий стали 05Г20С2 ($\varepsilon_{\text{ТНР}} = 50\%$): 1 — ε -фаза, 2 — γ -фаза, 3 — α -фаза

тенситное превращение с ростом $\varepsilon_{\text{ТНР}}$. Деформационное двойникование ГПУ ε -мартенсита с образованием линзовидных ε -двойников является одним из основных механизмов пластической деформации под давлением двухфазных ($\gamma + \varepsilon$)-сталей при температурах ниже $M_{\text{in}}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ и предпочтительным с точки зрения сохранения немагнитности стали [2,3].

Следовательно, интенсивное упрочнение пресс-изделий сталей 05Г20С2 и 14Г20К2АФ в процессе ТГП при температурах ниже $M_d^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ и $M_{\text{in}}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ ($T_{\text{ТНР}} \leq 20^\circ\text{C}$) связано в основном с такими факторами, как: резкое повышение плотности дефектов кристаллического строения и в аустените, и в ε -мартенсита; сильная фрагментация аустенитного зерна образованными в ходе ТГП пластинами ε -мартенсита, имеющимися в структуре сталей после закалки и являющимися эффективным барьером на пути скользящих дислокаций; образование ε -двойников и кристаллов α' -мартенсита с высокой плотностью дислокаций.

Данные факторы при БТМО обуславливают формирование такой дефектной структуры [3], при которой длина свободного пробега резко уменьшается и соответственно резко повышаются прочностные свойства и снижаются пластические характеристики (рис. 2).

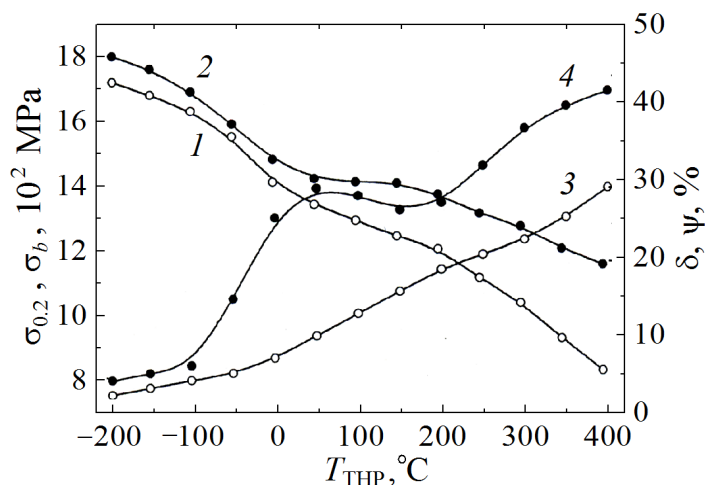


Рис. 2. Влияние БТМО на механические свойства стали 14Г20К2АФ ($\varepsilon_{\text{ТНР}} = 50\%$): 1 – $\sigma_{0,2}$, 2 – σ_b , 3 – δ , 4 – ψ

С ростом $T_{\text{ТНР}}$ (выше -196°C) изменения в структуре пресс-изделий метастабильных сталей типа Г20, сформированной в процессе БТМО, проявляются в понижении уровня дефектности в ε - и γ -фазах, уменьшении количества ε -двойников $\{1012\}_\varepsilon$ и α' -кристаллов. БТМО стали 14Г20К2АФ при $T_{\text{ТНР}} = 130^\circ\text{C}$ заметно снижает интенсивность образования ферромагнитного α' -мартенсита, но при этом полностью его не исключает (по данным магнитного анализа количество α' -фазы в пресс-изделиях после ТГП при $T_{\text{ТНР}} = 130^\circ\text{C}$ и $\varepsilon_{\text{ТНР}} = 30\%$ составляет $\sim 2\%$) (см. рис. 1).

Структура пресс-изделий после ТГП при $T_{\text{ТНР}} = 130^\circ\text{C}$ (в отличие от структуры после ТГП при низких температурах) свидетельствует о наличии интенсивного деформационного двойникования аустенита и появлении участков ячеистой дислокационной структуры. Дальнейшее повышение $T_{\text{ТНР}}$ приводит к значительной трансформации структуры пресс-изделий метастабильных сталей типа Г20. Так, в процессе ТГП в условиях высоких гидростатических давлений стали 14Г20К2АФ при $T_{\text{ТНР}} = 250^\circ\text{C}$ в аустените формируется достаточно развитая ячеистая дислокационная структура. При последующем охлаждении от температуры ТГП до комнатной в некоторых участках аустенита на фоне ячеистой структуры образуются отдельные пластины ε -мартенсита (по данным рентгеноструктурного анализа, в количестве $\leq 20\%$), которые практически полностью наследуют дефектность аустенита. По сравнению с ТГП при $T_{\text{ТНР}} \leq 130^\circ\text{C}$ дефектность аустенита после ТГП при $T_{\text{ТНР}} = 250^\circ\text{C}$ значительно меньше, и аустенитное зерно слабее фрагментировано пластинами ε -мартенсита. Повышение $T_{\text{ТНР}}$ до 250°C приводит также к исчезновению в структуре пресс-изделий ферромагнитной α' -фазы.

Формирование структур тепловой деформации обуславливает повышение пластических характеристик одновременно с понижением прочностных свойств по сравнению с ТГП при низких температурах. Дальнейшее повышение $T_{\text{ТНР}}$ до $300\text{--}400^\circ\text{C}$ способствует формированию полигональных субструктур. Необходимо отметить, что действие такого важного механизма наследования мартенситом дислокационной структуры деформированного аустенита при ТГП метастабильных сталей типа Г20 имеет особенности, связанные с параллельностью плотноупакованных плоскостей $\{111\}_\gamma$ и $\{0001\}_\varepsilon$ при ГЦК \rightarrow ГПУ-превращении. Вследствие этого протекание $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -превращения весьма чувствительно к плотности и распределению дефектов, образующихся в октаэдрических плоскостях аустенита в процессе ТГП.

Зависимость полноты $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -превращения от $T_{\text{ТНР}}$ и $\varepsilon_{\text{ТНР}}$ отражает взаимосвязь превращения с дефектностью аустенита: повышение $T_{\text{ТНР}}$ приводит к образованию более развитой ячеистой дислокационной субструктуры аустенита, которая оказывает тормозящее действие на зарождение и рост пластин ε -мартенсита. Следовательно, особенности формирования дислокационной структуры аустенита в процессе ТГП в зависимости от $T_{\text{ТНР}}$ связаны с температурной зависимостью энергии дефектов упаковки γ -фазы: при $M_d^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ в аустените образуются плоские дефекты упаковки, механические двойники и пластины ε -мартенсита, а при росте $T_{\text{ТНР}}$ выше $M_d^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ формируется ячеистая дислокационная структура.

Таким образом, влияние структуры, сформированной при ТГП, на механические свойства метастабильных сталей типа Г20 проявляется как непосредственным образом, так и опосредованно через изменение стабильности аустенита по отношению к $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -превращению при последующем охлаждении. Эффект упрочнения сталей данного класса, оцениваемый по приросту

прочностных свойств по сравнению с закаленным состоянием, с ростом $T_{\text{ТНР}}$ уменьшается, однако это в ряде случаев может компенсироваться сохранением повышенных пластических характеристик и подавлением образования ферромагнитного α' -мартенсита деформации.

Изменение структуры и фазового состава пресс-изделий при ТГП проявляется также и в характере разрушения разрывных образцов метастабильных сталей типа Г20. Известно, что в процессе пластической деформации при высоких гидростатических давлениях создаются условия, которые способствуют уменьшению локальных перенапряжений, приводящих к зарождению микротрещин и последующему макроразрушению. При давлениях $\sim 10^{-3}K$ (где K – модуль всестороннего сжатия) в деформируемом материале появляется тенденция к гомогенному образованию дефектной структуры и, как следствие, делокализации пластической деформации под давлением [3].

Микрофрактографический анализ изломов разрывных образцов сталей 05Г20С2 и 14Г20К2АФ показал, что типично вязкий характер разрушения наблюдается после ТГП при $T_{\text{ТНР}} \approx 20^\circ\text{C}$. Вязкое разрушение метастабильных сталей типа Г20 характеризуется ямочным строением со следами макро- и микродеформации. ТГП при $T_{\text{ТНР}} \leq -100^\circ\text{C}$ приводит к хрупкому разрушению разрывных образцов: характер разрушения является межзеренным с преимущественным вязким микромеханизмом. Дополнительный восстановительный отпуск с целью удаления из структуры пресс-изделий α' -мартенсита деформации приводит к реформированию вязкого транскристаллитного характера разрушения.

Анализ микрофрактограмм свидетельствует о наличии соответствия между изменениями структуры и фазового состава, а также между уровнем прочностных и пластических свойств и характером разрушения.

Таким образом, рассмотрение полученных экспериментальных данных показало, что оптимальным комплексом механических и служебных свойств обладает сталь 05Г20С2 после ТГП при $T_{\text{ТНР}} = 180^\circ\text{C}$ и $\varepsilon_{\text{ТНР}} = 30\%$: $\sigma_{0.2} = 1040$ МПа, $\sigma_b = 1180$ МПа, $\delta = 28\%$, $\psi = 54\%$.

1. И.Н. Богачев, В.Ф. Еголаев, Структура и свойства железомарганцевых сплавов, Металлургия, Москва (1973).
2. М.А. Филиппов, В.С. Литвинов, Ю.Р. Немировский, Стали с метастабильным аустенитом, Металлургия, Москва (1988).
3. Б.М. Эфрос, ФТВД **8**, № 2, 82 (1998).

B.M. Efros, S.V. Gladkovski, V.S. Tytenko, N.B. Efros

EFFECT OF BAROTHERMOMECHANICAL TREATMENT ON PHASE COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE METASTABLE ($\gamma + \varepsilon$)-Fe–Mn STEELS

The phase composition, structure, mechanical properties and nature of the fracture of metastable steel of type G20 after barothermomechanical treatment (BTMT) were studied

with using the method of thermo-hydraulic pressing (THP) with respect to the degree and the temperature of plastic forming.

Keywords: iron-manganese steel type G20, structure, substructure, phase composition, mechanical properties, thermohydraulic pressing, nature of fracture

Fig. 1. BTMT effect on the phase composition of the press products of steel 05G20S2 ($\epsilon_{\text{THP}} = 50\%$): 1 – ϵ -phase, 2 – γ -phase, 3 – α -phase

Fig. 2. BTMT effect on the mechanical properties of steel 14Г20К2АФ ($\epsilon_{\text{THP}} = 50\%$): 1 – $\sigma_{0.2}$, 2 – σ_b , 3 – δ , 4 – ψ

PACS: 87.15.M, 62.50.-p, 07.05.Pj, 87.64.M-, 78.20.Ci

В.Ф. Дроботько¹, В.Н. Варюхин¹, Г.В. Букин¹,
С.А. Соколов², В.П. Головинов²

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭКСТРАКЦИИ СВЕРХВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА ВЫХОД МАСЛА ИЗ СЕМЯН ЭНОТЕРЫ ДВУЛЕТНЕЙ

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

²Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского

Статья поступила в редакцию 23 сентября 2018 года

*Изучены оптические свойства спиртового экстракта масла семян энотеры двулетней *Oenothera biennis* L. Для извлечения масла использовали новый метод – экстракцию сверхвысоким давлением (ЭСВД). Определен спектральный состав оптической плотности масла энотеры. Обнаружено, что под воздействием давления существенно возрастает фракция жирных кислот от 6.6% при атмосферном давлении до 35.5% при 100 МПа. Изучен механизм ЭСВД. Показано наличие двух режимов диффузионных процессов для различных областей давлений: неповрежденных и частично или полностью разрушенных клеточных мембран. Вычислены эффективные коэффициенты диффузии для этих областей: $D_{0h} = 11.743 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ и $D_{0u} = 8.339 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ соответственно. С использованием модельных подгоночных кривых получены значения оптимальных величин давления, при которых выход масла энотеры наибольший. В нашем случае оптимальная величина давления $P = 87.95 \text{ МПа}$.*

Ключевые слова: экстракция сверхвысоким давлением, масло энотеры, массоперенос, эффективный коэффициент диффузии, абсорбционная спектрофотометрия, оптическая плотность

Введение

Энотера двулетняя *Oenothera Biennis* L. является известным целебным растением благодаря большому содержанию (9.0–10.7%) γ -линоленовой кислоты в жирном масле семян. Основной компонент (69.6–71.6%) масла – линолевая кислота. В нем также найдены 0.2–0.3% дигомо- γ -линоленовой и следы α -линоленовой кислот. Содержание насыщенных жирных кислот довольно низкое: 7.1–10% пальмитиновой и 1.2–3.5% стеариновой. В масле энотеры холодного прессования найдены липофильные тритерпеновые эфиры [1].

Применение γ -линоленовой кислоты и других жирных кислот способствует укреплению защитных сил организма, снижению артериального давления и количества холестерина в крови, ускорению заживления ран, снятию воспалительных процессов, восстановлению работы головного мозга, снижению риска образования тромбов. Продукты метаболизма энотеры широко

применяются в медицине для лечения заболеваний кожи, желудка и др. [2]. В частности, каротиноиды способны снижать негативные последствия стресса и ионизирующего излучения [3], повышать иммунитет.

Ввиду ограниченных естественных ресурсов энотеры, являющейся ценным источником для получения лекарственных средств, она внесена в число культивируемых растений в Австралии, США, Новой Зеландии, Канаде, Франции, Германии, Великобритании, Голландии, Венгрии и Польше. Главными мировыми производителями семян энотеры (300–400 т в год) являются США и Канада. В научно-практической медицине, фармацевтической и пищевой промышленности России и Украины семена и жирное масло энотеры не используются.

В отечественной и зарубежной литературе данные по оптическим свойствам экстрактов биологически активных соединений из семян энотеры двулетней практически отсутствуют. В 2004 г. впервые были опубликованы результаты работ по извлечению существенных компонентов лечебных трав экстракцией высоким давлением [4]. Были исследованы процессы массопереноса, вызванного высоким давлением, и, как следствие, регулярного осмотического обезвоживания. В работах [5,6] обнаружено, что обработка высоким давлением повреждает структуру клеточной стенки, делая ее более проницаемой, что в свою очередь ускоряет процесс переноса массы и в результате значительно сокращает необходимое время обезвоживания. Эффективность массопереноса вследствие обработки высоким давлением не привлекла должного внимания для разработки математических моделей экстракции по сравнению с тем интересом, который вызывали микробная инактивация и продление срока годности продуктов.

Цель настоящей работы – изучение оптических свойств веществ, извлекаемых при экстракции сверхвысоким давлением, и нахождение возможных модельных решений для объяснения механизма массопереноса в широкой области изменений высоких давлений на примере молотых семян энотеры двулетней как модельного однородного растительного материала.

1. Материалы и методы исследования

1.1. Материалы

Плоды энотеры двулетней (*Oenothera biennis* L.), заготовленные осенью после второго года вегетации в период созревания, были взяты в Донецком ботаническом саду. Использовали спелые и полуспелые плоды, высушенные при температуре не более 50°C, из которых затем отделяли семена. Окраска семян красно-коричневая, длина 1–2 мм, ширина 0.5–1.25 мм, толщина 0.5–1.25 мм.

Семена подвергали размолу на планетарной шаровой мельнице, чтобы увеличить поверхность соприкосновения между полученными частицами (агрегатой) и растворителем. В результате размолу в течение 5 min средний диаметр проецируемой площади частиц $d_{av} = 0.2 \pm 0.03$ мм [7]. Этот размер попадает в принятую область оптимальных (0.2–0.5 мм) размеров для размолу

семян, когда в исходной агрегате еще сохраняется неразрушенная клеточная структура и преобладают диффузионные процессы экстракции, а экстракт энотеры содержит меньше механических примесей и легче очищается [8].

Для извлечения триглицеридов жирных масел, содержащихся в энотере двулетней, обычно используют органические растворители (бензин, н-гексан, этанол) [9]. Поскольку коммерческий гексан, компонентом которого является н-гексан, занесен в список опасных загрязнителей воздуха Агентства США по охране окружающей среды, в качестве экстрагента в соответствии с требованиями фармакопейной статьи ФС 42-3071-00 был выбран органический растворитель 70%-ный этанол.

1.2. Метод экстрагирования сверхвысоким давлением

Для процесса ЭСВД была разработана и создана лабораторная автоматизированная установка АУВД с рабочим объемом 2.8 см^3 , в котором достигаются давления от 0.1 до 1000 МПа с точностью автоматического поддержания давления ± 10 МПа. Предусмотрена также регулировка температуры с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$ в рабочем диапазоне температур от 5 до 100°C [10].

Соотношение массы агрегаты энотеры (solid, g) и объема растворителя (solvent, ml) как 1:11 и 1:23 (или 1:10 и 1:20 в массовом соотношении) использовали для характеристики воздействия относительного расхода растворителя на скорость выщелачивания масла энотеры в процессе ЭСВД. Такое количество растворителя полностью покрывает молотые частички семян энотеры и приблизительно удовлетворяет условию постоянства концентрации извлекаемого вещества на межфазной границе.

Смеси агрегаты и растворителей были упакованы в герметичные термосваренные полиэтиленовые пакеты низкой плотности (гидромодули). Герметичные гидромодули помещали в камеру АУВД типа поршень–цилиндр, в которой в качестве передающей давление среды использовали силиконовое масло ПЭС-3, и подвергали процессу ЭСВД при различных давлениях (25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250 и 300 МПа) в течение 20 min при температуре окружающей среды $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Время выхода на заданное давление и сброса давления было не более 10 s. Для контрольных образцов использовали также 20-минутную экстракцию при атмосферном давлении (0.1 МПа).

1.3. Определение выхода экстракта методом абсорбционной спектрофотометрии

Исследование спектральных свойств экстрактов масла энотеры двулетней проводили методом абсорбционной спектрофотометрии в диапазоне длин волн от 280 до 1030 nm на экспериментальной установке с модернизированным однолучевым спектрографом PGS-2 (Carl Zeiss) и фотоприемным устройством на основе спектрофотометрического детектора СФД-1 с фотодиодом ФДУК-100УТ [11]. В качестве источника непрерывного естественно поляризованного электромагнитного излучения применяли вольфрамовую

лампу накаливания мощностью 170 W с цветовой температурой 1572 K. Регистрацию и обработку измеряемых величин осуществляли с помощью разработанной компьютерной программы управления. Для градуировки измеренных спектров по длинам волн в качестве репера использовали полосу излучения зеленого лазерного светодиода с максимумом при длине волны $\lambda \approx 531.95$ nm, которую направляли на входную щель спектрографа при помощи специального зеркала.

Каждый гидромодуль со смесью, обработанный давлением, центрифугировали при 4000 rev/min в течение 5 min для отделения экстракта от шрота, отстаивали в течение 1 h и полученную чистую надосадочную фракцию экстракта использовали для исследований.

Измеряли оптическую плотность экстракта $D(\lambda) = \ln(I_0/I)$, где I_0 , I – интенсивность источника излучения, прошедшего соответственно через экстрагент в стандартной кварцевой кювете и через кювету с экстрактом, извлеченным из гидромодулей. Оптическая плотность является аддитивной величиной и согласно закону Бугера–Ламберта–Бера пропорциональна концентрации извлекаемого растворенного вещества. Для регистрации спектра оптической плотности она должна быть измерена в большом интервале длин волн. Поскольку поглощение экстракта энотеры в видимой области не имело явно выраженных спектральных линий, для анализа была выбрана интегральная величина – площадь под спектральной кривой во всем исследуемом диапазоне длин волн. Эту интегральную характеристику оптической плотности определяли как величину, пропорциональную усредненной концентрации \bar{C} масла энотеры. На двух эквивалентных образцах были проведены по два измерения в одинаковых условиях, и среднее значение полученных величин использовали в качестве данных для этих образцов в следующем процессе вычисления.

1.4. Моделирование процесса экстракции масла из сырья энотеры

Процесс экстрагирования масла из размолотых слипшихся частиц семян энотеры – агрегаты (твердое тело) 70%-ным этанолом – экстрагентом (жидкость) состоит из двух стадий извлечения: быстрой (промывочной) и медленной (диффузионной) [12]. Во время первой стадии экстракции около 85% масла извлекается простой промывкой, которая обеспечивает высокую скорость переноса масла с твердой поверхности частиц к растворителю. В этой стадии молекулы раствора проникают в матриксы растения, непосредственно подвергая цитоплазму воздействию растворителя, что облегчает растворение в нем масла. При этом наблюдается постоянная экстремально высокая скорость извлечения, что затрудняет определение периода стадии [13].

Во второй стадии оставшееся масло извлекается путем диффузии, имеющей низкую скорость переноса (низкий кинетический коэффициент) масла из внутренней области матрикса твердой частицы растения к растворителю.

Объем выхода экстракта в течение этой стадии зависит от количества неповрежденных клеток, сохранившихся после промывки [13].

Влияние двустадийного (промывка/диффузия) процесса на объем выхода экстракта может быть определено пропорцией разрушенных и неповрежденных клеток после размола семян энотеры. Кинетические коэффициенты каждой из этих стадий обусловлены коэффициентами массопереноса, соотношением массы агрегаты семян и объема растворителя и равновесным соотношением количества масла внутри или на поверхности твердых частиц и его количества в растворителе [12]. Для границы раздела системы твердое тело–жидкость уравнение общего материального баланса этого двустадийного процесса имеет вид [14]:

$$C_L = C_L^w \left(1 - \exp\left[-k_c^w t\right]\right) + C_L^d \left(1 - \exp\left[-k_c^d t\right]\right), \quad (1)$$

где C_L – концентрация масла в растворителе в любое время t в ходе экстракции, g/ml; C_L^w , C_L^d – конечные концентрации масла в фазе растворителя после процесса экстракции в результате соответственно промывочной и диффузионной стадий, g/ml; k_c^w , k_c^d – кинетические коэффициенты соответственно для промывочной и диффузионной стадий, min^{-1} .

1.5. Определение эффективного коэффициента диффузии растворенного вещества

При экстракции естественных материалов в системе твердое тело–жидкость процесс диффузии веществ, растворенного внутри пористого твердого тела, в растворитель, как уже отмечалось, является стадией с ограниченной скоростью. Установление механизма, ограничивающего ее скорость, важно в кинетическом моделировании, поскольку он определяет математический подход для моделирования экстракции [15]. Предположим, что:

- агрегата молотых семян энотеры состоит из твердых пористых частичек сферической формы с максимальным радиусом r . Агрегаты являются псевдогомогенной средой, которая гомогенно смешивается с растворителем;
- начальная концентрация извлекаемых из сферической частицы биологически активных составов однородная и в процессе экстракции изменяется только при изменении радиуса частицы r ;
- процесс экстракции обусловлен явлением диффузии, в котором коэффициент диффузии не зависит от времени и концентрации растворенных веществ. При диффузии растворенных активных веществ отсутствует корреляция в состояниях движения компонентов;
- длительность экстракции достаточна для установления равновесия между концентрациями растворенного вещества внутри твердой частицы и в объеме растворителя.

С использованием этих предположений диффузионная модель экстракции может быть развита на основании решения дифференциального уравнения

Фика с соответствующими краевыми условиями. В простейшем случае одномерного потока обобщенное уравнение массопроводности для сферической частицы имеет вид [15–17]:

$$\frac{C - C_i}{C_0 - C_i} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{6\text{Bi}^2}{\mu_m^2 (\text{Bi}^2 - \text{Bi}^2 + \mu_m^2)} \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}). \quad (2)$$

Здесь C , C_i и C_0 – соответственно текущая, равновесная и начальная концентрации; $\text{Bi} = \beta r/D$ – диффузионный критерий Био (где β – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, r – радиус сферической частицы, D – коэффициент внутренней диффузии (массопроводности)); μ_m – корни характеристического уравнения: $\text{tg} \mu = \mu / (1 - \text{Bi})$; $\text{Fo} = Dt/r^2$ – диффузионный критерий Фурье.

При больших значениях критерия Био ($\text{Bi} \rightarrow \infty$) скорость массопереноса определяется скоростью внутренней диффузии. Таким образом, если $\text{Bi} > 10$, внутренняя диффузия может быть определяющим фактором при моделировании процесса экстракции. Для растительных клеток величина диффузионного критерия Bi может достигать значений 10^7 – 10^{10} , что обнаружено при исследовании экстракции каротиноидов из микроморских водорослей [18].

Для диффузионной экстракции с достаточной длительностью ($t \rightarrow \infty$) установления равновесия (при котором баланс растворенного вещества, заполняющего поры сферических частиц, с внешней средой оставался постоянным) решение уравнения (2) при $\text{Bi} \rightarrow \infty$ имеет вид [15]:

$$\frac{\bar{C}}{C_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2 Dt}{r^2}\right), \quad (3)$$

где \bar{C} – усредненная концентрация растворенного вещества, перемещенного от сферической частицы за любое время; C_{∞} – суммарная концентрация растворенного вещества, перемещенного после бесконечного времени.

Когда величина критерия Фурье $\text{Fo} > 0.2$, в ряде экспоненциальных членов уравнения (3) можно пренебречь всеми членами, кроме $m = 1$. Тогда кривая выхода экстракта принимает простой вид:

$$\frac{\bar{C}}{C_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{r^2}\right). \quad (4)$$

Корреляция, подобная уравнению Аррениуса, предложена для объяснения воздействия высокого давления на эффективные коэффициенты диффузии [19]:

$$D = A \exp(-BP), \quad (5)$$

где A , B – константы; P – давление обработки, МПа.

1.6. Метод подгонки кривой

Экспериментальные данные абсорбционной спектроскопии были сглажены псевдо-методом Гаусса (тройной проход скользящего среднего) с шириной сглаживания 45 точек и прогрессивно более мелким сглаживанием на концах кривой. Для коррекции базовой линии использовали алгоритм адаптивных итеративно перевзвешенных штрафных наименьших квадратов (airPLS) [20]. Для подгонки модельной кривой к экспериментальным данным применяли нелинейную регрессию по методу наименьших квадратов (метод Гаусса–Ньютона). Разложение спектра интегральной оптической плотности масла энотеры на отдельные фракции вещества выполняли с помощью программы LineFit [21]. Качество подгонки и разложения оценивали коэффициентом детерминации R^2 , который определен как

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2},$$

где в числителе второго члена записана сумма квадратов ошибок регрессионной модели; y_i – экспериментальная точка; \hat{y}_i – точка, предсказанная моделью; знаменатель – общая сумма квадратов, пропорциональная дисперсии данных; \bar{y}_i – среднее значение экспериментальной точки. Всю обработку данных проводили в среде Matlab с использованием функций Statistics Toolbox.

2. Результаты и обсуждения

2.1. Спектральный состав оптической плотности масла энотеры

Спектры оптической плотности экстракта масла энотеры, зарегистрированные при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) в интервале длин волн 200–1030 nm при воздействии на гидромодули различных внешних высоких и сверхвысоких давлений, показаны на рис. 1. Использовано отношение массы твердых частиц (solid, g) к объему растворителя (solvent, ml) 1:11 (или 1:10 в массовом соотношении). Из целого ряда различных давлений для наглядности приве-

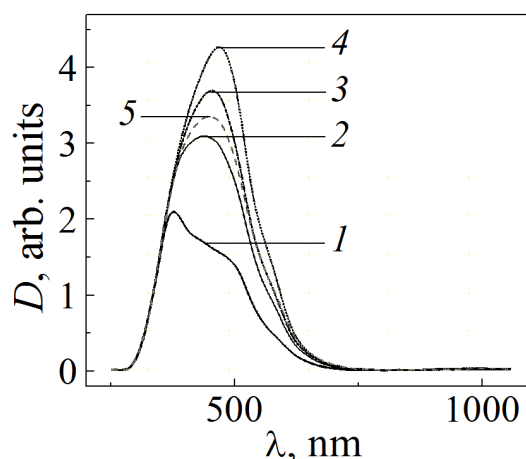


Рис. 1. Спектры оптической плотности D экстракта масла энотеры, извлеченного при воздействии на гидромодули сверхвысокого давления P , МПа: 1 – 0.1, 2 – 25, 3 – 50, 4 – 100, 5 – 300 в интервале длин волн $\lambda = 200\text{--}1030\text{ nm}$; solid:solvent = 1:11 g/ml

дены лишь некоторые из них. Все исследуемые спектры сравнивали с зарегистрированным при атмосферном давлении 0.1 МПа спектром, который был выбран в качестве контрольного образца. Из рисунка видно, что интегральная оптическая плотность (величина, пропорциональная усредненной концентрации \bar{C} масла энотеры) растет с увеличением давления и изменяется ее спектральный состав.

На рис. 2 представлены разложения с высокими коэффициентами детерминации $R^2 = 0.99976\text{--}0.99985$ интегральных оптических плотностей масла энотеры на четыре перекрывающихся спектра масляных фракций при разных давлениях: $P = 0.1$ (atm), 100 и 300 МПа. Эти четыре полосы поглощения обычно характерны для спектров значительного количества биологически активных веществ, которые являются спирторастворимыми. К ним относятся: полифенольные соединения – флавоноиды (полоса поглощения 300–400 nm, главный максимум при 380 nm) [22]; каротиноиды (400–550 nm, главный максимум при 480 nm) [23,24]; полярные флавоноиды – антоцианы (550–600 nm) [25,26]. В этой области длин волн также наблюдается поглощение в фитостеринах с максимумом 625 nm [27]. И, наконец, для продуктов высших жирных кислот в видимой области спектра наблюдается полоса поглощения 400–450 nm [28].

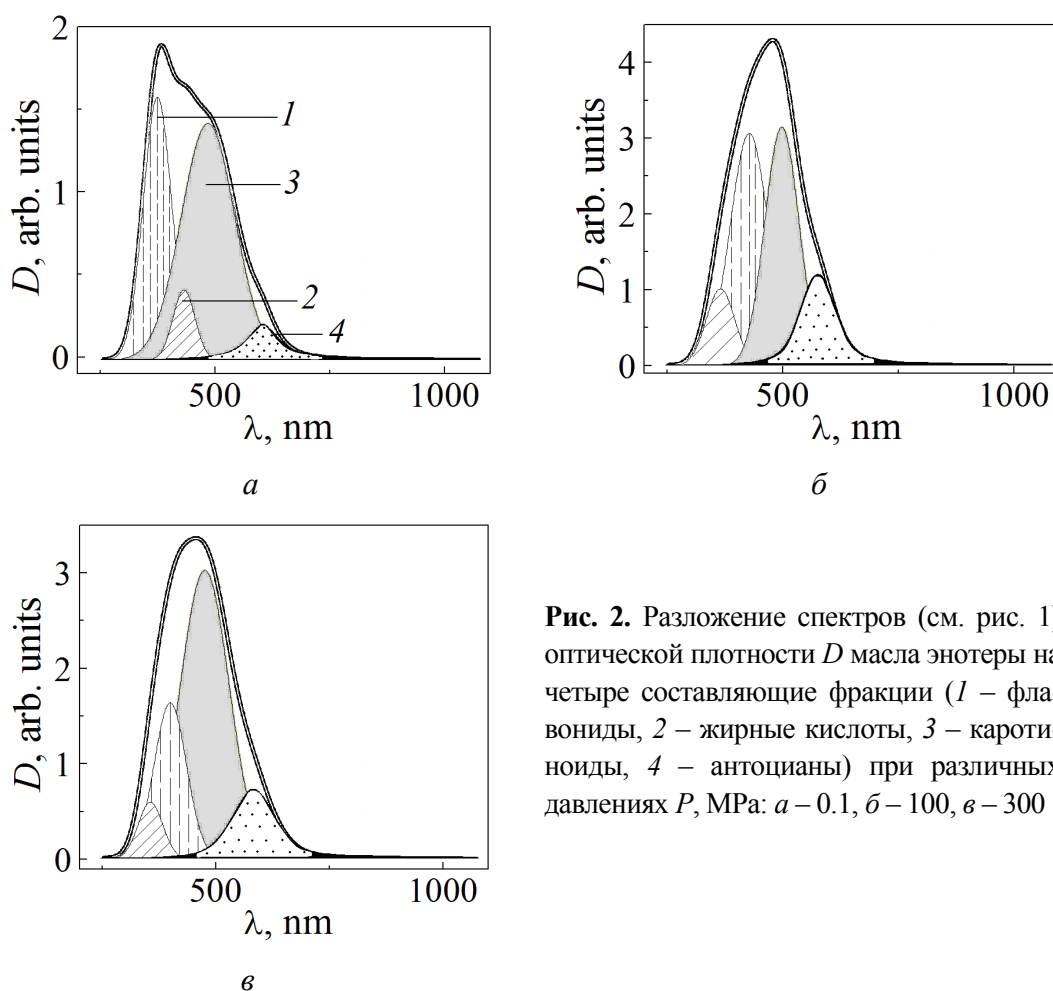


Рис. 2. Разложение спектров (см. рис. 1) оптической плотности D масла энотеры на четыре составляющие фракции (1 – флавоноиды, 2 – жирные кислоты, 3 – каротиноиды, 4 – антоцианы) при различных давлениях P , МПа: а – 0.1, б – 100, в – 300

Параметры	Флавоноиды (1)	Жирные кислоты (2)	Каротиноиды (3)	Антоцианы (4)
$P = 0.1 \text{ МПа}, R^2 = 0.99976$				
$\frac{A_i}{A_\Sigma} \cdot 100\%$	32	6.6	54.8	6.6
$p_i^{\max}, \text{ nm}$	388.1	441	488.9	597.7
$P = 100 \text{ МПа}, R^2 = 0.99985$				
$\frac{A_i}{A_\Sigma} \cdot 100\%$	9.5	38.7	35.5	16.3
$p_i^{\max}, \text{ nm}$	382.5	438.8	502.6	572.5
$P = 300 \text{ МПа}, R^2 = 0.99983$				
$\frac{A_i}{A_\Sigma} \cdot 100\%$	5.9	21.2	58.7	14.2
$p_i^{\max}, \text{ nm}$	373.5	413.7	483.1	580.4

Примечание. Здесь $\frac{A_i}{A_\Sigma} \cdot 100\%$ – отношение величины спектральных площадей фракций к общей площади спектра; p_i^{\max} – максимум поглощения оптической плотности D для i -й фракции, nm.

Спектры масляных фракций позволяют визуально оценить степень извлечения биологически активных веществ из частичек энотеры при воздействии на гидромодули высоких давлений. Из разложений на рис. 2 следует, что для всех трех величин давления в масле энотеры присутствует значительное количество каротиноидов и небольшая доля антоцианов или фитостеринов.

При определении элементарного состава масла энотеры в процессе экстракции при атмосферном давлении отмечается незначительное (6.6%) количество жирных кислот. Здесь наряду с каротиноидами (54.8%) содержится большое количество флавоноидов (32%). Однако картина изменяется с повышением давления. При 100 МПа доля жирных кислот резко возрастает (38.7%), немного превышая количество каротиноидов (35.5%), а затем при 300 МПа уменьшается до 21.2%. Увеличение количества жирных кислот при высоких давлениях происходит в основном за счет существенного уменьшения доли флавоноидов (9.5% при $P = 100 \text{ МПа}$ и 5.9% при $P = 300 \text{ МПа}$). Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс ЭСВД характеризуется не только большим выходом масла энотеры, но и значительным увеличением в масле фракции жирных кислот с ростом давления.

2.2. Влияние высокого давления на выход масла энотеры

В обычно используемых методах экстракции величина выхода биологически активных веществ существенно зависит от экспериментальных условий. Остановимся на некоторых из них. В первую очередь температура ока-

зывает большое влияние на кинетику экстракции, вязкость растворителей, эффективность и общий выход экстрактов. При больших температурах уменьшается вязкость растворителя, и, как следствие, он лучше проникает в матрикс частиц и увеличивает выход большинства извлекаемых веществ. Однако высокие температуры приводят к химическому превращению термочувствительных соединений, которые теряют в результате свою биологическую активность. Поэтому процесс ЭСВД для всех образцов мы проводили при комнатной температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Следующим фактором является влияние концентрации этанола на экстракцию. Добавление в него воды повышает эффективность этого процесса. Экспериментально было установлено, что наибольший выход растворенных веществ наблюдается при использовании в качестве растворителя 70%-ного этанола [29]. При большей его концентрации выход экстракта быстро уменьшается, наиболее вероятно, из-за сворачивания протеинов в этаноле. Поскольку его концентрация является одним из критических факторов экстракции, в процессе ЭСВД мы использовали в качестве растворителя 70%-ный этанол с учетом его влияния на полярность извлекаемых веществ.

Для фиксированного количества агрегаты энотеры увеличение количества растворителя приводит к разбавлению растворенных веществ. При этом растет разность концентраций между внутренней частью растительных клеток и внешним растворителем, что приводит к повышению скорости экстракции и, в конечном счете, к увеличению выхода извлекаемых биологически активных компонентов. В практике широко применяется отношение $\text{solid:solvent} = 1:20$ (g/ml). В наших исследованиях процесса ЭСВД мы использовали отношения 1:11 и 1:23.

Рассмотрим еще один фактор – влияние времени на экстракцию. Обычно кривые зависимости выхода экстракта от времени растут при воздействии температуры в соответствии с уравнением Аррениуса. Как показано на рис. 1, выход экстракта также увеличивается с повышением внешнего давления. В наших измерениях время выхода на заданное значение давления и сброса давления составляло 10 с. Быстрое изменение давления приводит к росту напряжения в растительных клетках, что повышает степень их структурного повреждения (это подтверждено сканирующей электронной микроскопией) и в результате увеличивает выход извлекаемых веществ [30]. Степень разрушения клеток повышается с ростом давления и скорости его изменения. Изменение давления протекает быстро, следовательно, время извлечения главным образом зависит от времени удержания давления – времени ожидания, пока концентрация растворенного вещества в растворителе во внутренней части твердой частицы не станет равновесной концентрации растворенного вещества в объемном растворителе. В нашем эксперименте время удержания давления составляло 20 min.

На рис. 3 показана зависимость нормированной интегральной оптической плотности образцов энотеры от давления в процессе ЭСВД для двух различ-

ных отношений массы агрегаты к объему растворителя. В ходе измерений все рассмотренные выше экспериментальные факторы оставались постоянными. Предполагаем, что механизм ЭСВД включает два типа диффузионных процессов, происходящих в твердых частичках молотых семян энотеры:

- тип 1 (диапазон от атмосферного давления до 100 МПа) – диффузия из клеток с неразрушенными мембранами, осложненная осмосом;
- тип 2 (область давлений выше 100 МПа) – диффузия из клеток с частично или полностью разрушенными мембранами.

Из рис. 3 также следует, что стандартное отношение $\text{solid:solvent} = 1:20$, обычно используемое для экстракции масел из растительных семян, не увеличивает количество полученного масла энотеры в процессе ЭСВД. Аналогичный результат был сообщен ранее для количества масла, экстрагированного из муки сои [30].

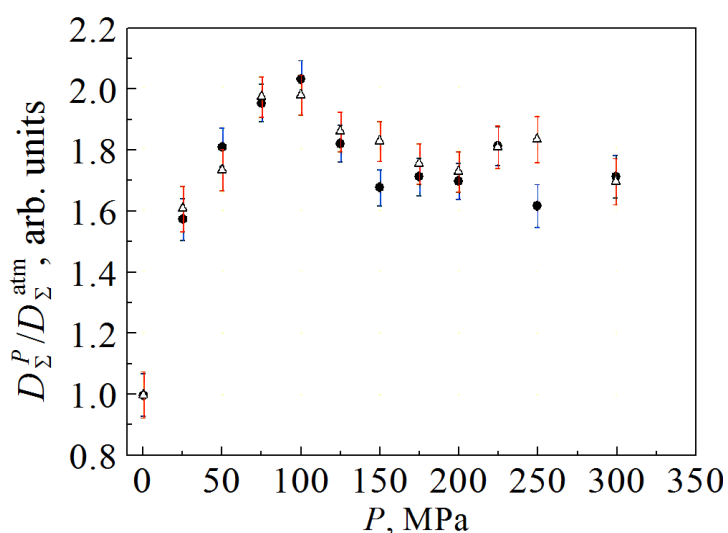


Рис. 3. Барическая зависимость отношения площади под спектрами оптической плотности D_{Σ}^P к площади спектра при атмосферном давлении D_{Σ}^{atm} для масла энотеры, извлеченного методом ЭСВД из двух гидромодулей: ● – $\text{solid:solvent} = 1:11 \text{ g/ml}$, Δ – $1:23 \text{ g/ml}$. Возле каждой точки показан 95%-ный доверительный интервал

2.3. Эффективный коэффициент диффузии в режиме процесса по типу 1

Рассмотрим область от атмосферного давления до 100 МПа, в которой осуществляется ЭСВД в предполагаемом режиме диффузии по типу 1. Путем логарифмирования уравнения (4) и учета зависимости эффективного коэффициента диффузии от давления (5) придем к уравнению логарифмической зависимости выхода экстракта от величины внешнего давления в виде

$$\ln \left(\frac{C_{\infty} - \bar{C}}{C_{\infty}} \right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \frac{\pi^2 t}{r^2} D_{01} \exp(-BP), \quad (6)$$

где D_{01} – эффективный коэффициент диффузии при атмосферном давлении.

Уравнение (6) можно записать в упрощенном виде, который будет использоваться для компьютерной подгонки кривой к экспериментальным данным:

$$\ln(y) = b(1) - b(2)\exp(-b(3)x). \quad (7)$$

На рис. 4 показана логарифмическая зависимость выхода масла энотеры (измеренного методом абсорбционной спектроскопии в процессе ЭСВД в режиме диффузии по типу 1) от приложенного давления в интервале от 0.1 до 100 МПа. Подгоночная кривая построена по уравнению (7) с высоким коэффициентом детерминации $R^2 = 0.9992$. В результате получены значения подгоночных коэффициентов: $b(1) = 0.7103$, $b(2) = 0.7108$, $b(3) = 0.0387$. Подгоночный коэффициент $b(2)$ можно использовать для вычисления эффективного коэффициента диффузии при атмосферном давлении из равенства

$$b(2) = \frac{\pi^2 t}{r^2} D_{01}. \quad (8)$$

Подставляя в равенство (8) время экстракции $t = 1200$ s и средний радиус сферической частички молотых семян энотеры $r = 0.0001$ m, вычислим значение эффективного коэффициента диффузии: $D_{01} = 6.003 \cdot 10^{-13}$ m²/s. Порядок величины D_{01} совпадает с литературными данными для экстракции водно-спиртовыми растворами [13,31].

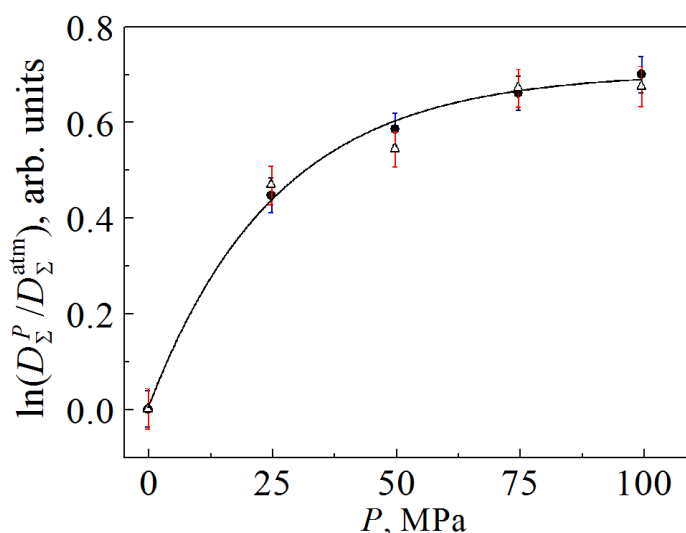


Рис. 4. Логарифмическая зависимость отношения $D_{\Sigma}^P / D_{\Sigma}^{\text{atm}}$ от приложенного давления P . Подгоночная кривая построена по уравнению (7), коэффициент детерминации $R^2 = 0.9992$; ● – solid:solvent = 1:11 g/ml, Δ – 1:23 g/ml

2.4. Эффективные коэффициенты диффузии для двух типов режимов процесса

Рассмотрим теперь выход масла энотеры при экстракции во всем диапазоне исследуемых давлений, который охватывает процесс массопереноса от

твердых частиц к основной массе 70%-ного этанола, для двух режимов диффузии (по типам 1 и 2). При давлении около 100 МПа между этими режимами существует переходная область, в которой под воздействием давления начинают разрушаться плазматические мембраны растительных клеток. Обычно это происходит, когда внешнее гидростатическое давление становится больше внутриклеточного (тургорного). Благодаря наличию прочной клеточной стенки тургорное давление большинства растений достигает 5–10 МПа. Однако исследования проницаемости мембран клеток растений *Chenopodium rubrum* (марь красная) и *Morinda citrifolia* (цитрусолистная моринда) показали, что их жизнеспособность была потеряна при давлениях соответственно 110 и 75 МПа [5]. При 100 МПа и выше практически у всех крупных клеток межклеточные перегородки оказались разрушенными, площадь контакта экстрагента с поверхностью твердых частиц достигла своего максимального значения, и почти вся масса извлекаемых компонентов уже находилась в экстрагенте. Остались не разрушенными только клетки малых размеров, процесс экстракции которых носит диффузионный характер.

С другой стороны, высокие давления в несколько раз повышают вязкость органических растворителей (из справочных данных вязкость этилового спирта при 100 МПа увеличивается в 2.123 раза). В результате проникновение растворителя в матрикс частиц ухудшается, извлечение экстрактивных веществ уменьшается и для удержания высокого давления требуется больше времени. В итоге выход масла при давлениях от 100 МПа и выше плавно убывает.

Основываясь на традиционном приближении Фика и следуя работе [33], можно расширить уравнение (4) для описания двух типов режимов диффузии, включив такой же по форме второй член для диффузии по типу 2, но с другими подгоночными коэффициентами. В упрощенной форме, пригодной для компьютерной подгонки, такое уравнение будет иметь вид

$$y = 1 + b(1) \exp(-b(2) \exp(-0.0387x)) - \exp(-b(3) \exp(-b(4)x)). \quad (9)$$

Здесь во второй экспоненте второго члена вставлен коэффициент 0.0387, определенный ранее подгонкой по уравнению (7) для режима диффузии по типу 1. При постоянной температуре он прямо пропорционален активационному объему V_a [19], который по определению равен разности объемов системы в основном и активированном состояниях. Величина V_a является одной из важнейших характеристик для каждого из режимов диффузии. Ранее найденный предэкспоненциальный коэффициент 0.0387 участвует в новой подгонке, поскольку одновременно рассматриваются два режима диффузии.

Результат подгонки модельной кривой по уравнению (9) показан на рис. 5. Подгоночные коэффициенты равны: $b(2) = 1.390$ и $b(3) = 0.9873$ при коэффициенте детерминации $R^2 = 0.9412$. Используя равенство (8), мы вычислили эффективные коэффициенты диффузии для режимов по типу 1 (при давлениях до 100 МПа): $D_{0h} = 11.743 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ и по типу 2 (от 100 до 300 МПа): $D_{0u} = 8.339 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$.

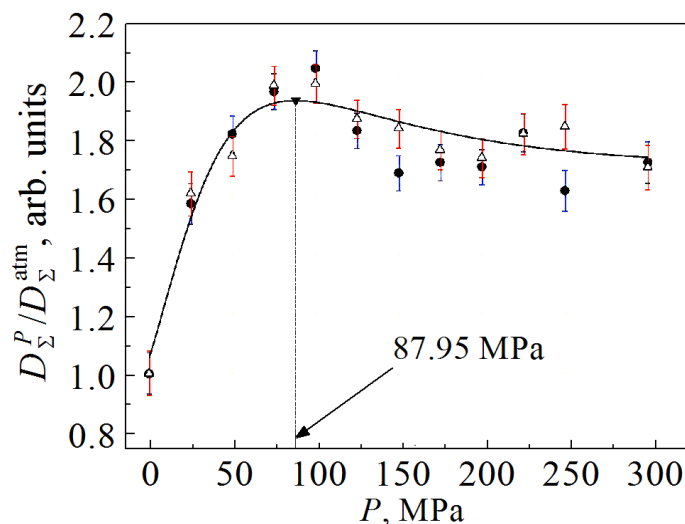


Рис. 5. Зависимость отношения $D_{\Sigma}^P / D_{\Sigma}^{\text{atm}}$ от приложенного давления P в области двух режимов диффузионной экстракции масла энотеры. Подгоночная кривая построена по уравнению (9), коэффициент детерминации $R^2 = 0.9412$. Стрелкой указано оптимальное давление процесса экстракции, при котором извлекается максимальная масса масла энотеры: $P = 87.95$ МПа; ● – solid:solvent = 1:11 g/ml, Δ – 1:23 g/ml

Полученные значения коэффициентов диффузии указывают на тот факт, что основная масса масла энотеры извлекается при давлениях до 100 МПа. Подгоночная кривая, построенная по уравнению (9), имеет максимальное значение при давлении $P = 87.95$ МПа, которое является оптимальным для процесса ЭСВД, поскольку при этом извлекается максимальная масса экстрагируемых биологически активных веществ. Следует отметить, что найденная величина оптимального давления экспериментально легко достижима, что существенно удешевляет использование в промышленности нового метода ЭСВД.

Заключение

Разработана методика получения качественного лекарственного средства из семян энотеры двулетней, в частности термочувствительного, на основе современного метода ЭСВД и абсорбционной спектроскопии оптического диапазона длин волн. Определен спектральный состав оптической плотности масла энотеры. Обнаружено, что в процессе ЭСВД с ростом давления существенно увеличивается фракция жирных кислот от 6.6% при атмосферном давлении до 35.5% при 100 МПа.

На основе экспериментальных данных по выходу масла энотеры при ЭСВД сделано предположение, что механизм ЭСВД включает два режима диффузионных процессов:

- тип 1 – диффузия из клеток с неразрушенными мембранами, осложненная осмосом, при давлениях до 100 МПа;
- тип 2 – диффузия из клеток с частично или полностью разрушенными мембранами при больших давлениях выше 100 МПа.

Показано, что основная масса масла энотеры извлекается в первом режиме диффузии. С использованием приближения Фика записаны подгоночные уравнения для этих режимов и вычислены эффективные коэффициенты диффузии для первого и второго режимов соответственно: $D_{0h} = 11.743 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ и $D_{0u} = 8.339 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$. Показано, что подгоночная кривая имеет максимум при давлении $P = 87.95 \text{ МПа}$, которое является оптимальным для максимального извлечения масла энотеры при использовании процесса ЭСВД.

В работе не наблюдалось явного влияния большего количества растворителя (1:23) на количество извлеченного масла при экстракции энотеры. Полученные результаты показывают, что традиционно используемое соотношение $\text{solid:solvent} = 1:20$ может быть неэффективным для метода ЭСВД.

Сочетание метода экстракции ЭСВД и абсорбционной спектроскопии оптического диапазона для контроля качества экстрагирования является альтернативным инструментом низкой стоимости и легкой доступности в фармацевтической промышленности.

1. R. Knorr, M. Hamburger, J Agric Food Chem. **52**, 3319 (2004).
2. Р.В. Куцук, Б.М. Зузук, Провизор № 2 (2005).
3. Л.И. Парамонова, А.Ф. Лизунков, В.К. Милованов, Доклады ВАСХНИЛ **11**, 30 (1989).
4. Z. Shouqin, Z. Junjie, W. Changzhen, International Journal of Pharmaceutics **278**, 471 (2004).
5. H. Dörnenburg, D. Knorr, Food Biotechnology **7**, 35 (1993).
6. N.K. Rastogi, A. Angersbach, D. Knorr, Journal of Food Engineering **45**, 25 (2000).
7. Г.В. Букин, В.Ф. Дроботько, В.В. Забродский, С.А. Соколов, Н.Н. Севаторов, Я.Г. Букина, И.П. Бухтиярова, Т.П. Кохан, ФТВД **27**, № 3, 51 (2017).
8. М.В. Леонова, Ю.Н. Климочкин, Экстракционные методы изготовления лекарственных средств из растительного сырья: учебно-методическое пособие, Самар. гос. техн. ун-т, Самара (2012).
9. Б.Н. Тютюнников, Химия жиров, Пищевая промышленность, Москва (1974).
10. G.V. Bukin, G.G. Levchenko, A.I. Kasyanov et al., Inter. conf. «Functional Materials (ICFM-2007)», Ukraine, Crimea, Partenit, Oct. 1-6, 2007: Abstr. Book, Simferopol (2007), p. 282; Патент Украины № 54309.
11. В. Суханов, В. Забродский, П. Аруев, Е. Шерстнев, П. Втулкин, С. Марченко, Фотоника № 1, 74 (2014).
12. G.C. So, D.G. Macdonald, The Canadian Journal of Chemical Engineering **64**, 80 (1986).
13. C.-H. Chan, R. Yusoff, G.-C. Ngoh, Chemical Engineering Research and Design **92**, 1169 (2014).
14. G.C. So, Studies of the Oil Extraction Kinetics of Rapeseed (Canola), Master's Thesis, University of Saskatchewan (1984).
15. Г.А. Аксельруд, В.М. Лысянский, Экстрагирование (система твердое тело–жидкость), Химия, Ленинград (1974).
16. П.Г. Романков, Н.Б. Раишовская, В.Ф. Фролов, Массообменные процессы химической технологии (системы с твердой фазой), Химия, Ленинград (1975).
17. Н.А. Макаревич, Н.И. Богданович, С.И. Третьяков, Е.Н. Коптелова, Химия растительного сырья № 4, 251 (2014).

18. M.D. Maías-Sánchez, C.M. Serrano, M.R. Rodríguez, E. Martínez de la Ossa, Chem. Eng. J. **150**, 104 (2009).
19. B. Ly-Nguyen, A.M. Van Loey, C. Smout, S.E. Özcan, D. Fachin, I. Verlent, S. Vu Truong, T. Duvetter, M.E. Hendrickx, Journal of Food Science **68**, 1377 (2003).
20. Z.-M. Zhang, S. Chen, Y.-Z. Liang, Analyst **135**, 1138 (2010).
21. Zhang Jiang, 2016, <http://nanoxray.blogspot.com/>
22. S. Jing, S. Wang, Q. Li, L. Zheng, L. Yue, S. Fan, G. Tao, Food Chemistry **192**, 319 (2016).
23. А.Г. Курегян, Фундаментальные исследования № 2–23, 5166 (2015).
24. Государственная фармакопея СССР, XI издание, Выпуск 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье, Медицина, Москва (1990).
25. О.В. Тринева, А.И. Сливкин, М.А. Казьмина, Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация № 3, 118 (2014).
26. И.Х. Хаззаа, В.А. Вайништейн, Т.Х. Чибилев, Химико-фармацевтический журнал **37**, № 7, 20 (2003).
27. L.B.D.C. Araújo, S.L. Silva, M.A.M. Galvão, M.R.A. Ferreira, E.L. Araújo, K.P. Randau, L.A.L. Soares, Rev Bras Farmacogn **23**, 736 (2013).
28. R.P. Gonçalves, P.H. Marçó, P. Valderrama, Food Chemistry **163**, 83 (2014).
29. R. Chen, F. Meng, S. Zhang, Z. Liu, Separation and Purification Technology **66**, 340 (2009).
30. J.T. Uhm, W.B. Yoon, Journal of Food Science **76**, E444 (2011).
31. R. Wongkittipong, L. Prat, S. Damronglerd, C. Gourdon, Separation and Purification Technology **40**, 147 (2004).
32. M. Hojnik, M. Škerget, Ž. Knez, LWT – Food Science and Technology **41**, 2008 (2008).

V.F. Drobot'ko, V.N. Varyukhin, G.V. Bukin, S.A. Sokolov, V.P. Golovinov

EFFECT OF CONDITIONS OF EXTRACTION BY SUPER-HIGH PRESSURE ON THE YIELD OF OIL OF TREE PRIMROSE

Optical properties of ethanolic extract of the oil of tree primrose seeds (*Oenothera biennis* L.) are studied. To extract the oil, a new method was applied, namely, extraction by super-high pressure (ESHP). The spectral composition of the optical density of the primrose oil was registered. It was found that pressure effect substantially increases the fraction of fatty acids from 6.6% under atmospheric pressure up to 35.5% under 100 MPa. The mechanism of ESHP was studied. The existence of two modes of diffusion in different pressure ranges is demonstrated. The modes are characterized by native membranes and partially or totally damaged ones. The effective diffusion coefficients are calculated in these areas; $D_{0h} = 11.743 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ and $D_{0u} = 8.339 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, respectively. The use of fitting curves provided optimum pressure values associated with the maximum yield of oil. In our case, the optimum pressure is $P = 87.95 \text{ MPa}$.

Keywords: super-high pressure extraction, primrose oil, mass transfer, effective diffusion coefficient, UF-visible absorption spectroscopy, optical density

Fig. 1. Spectra of optical density D of the extract of tree primrose oil produced by super-high pressure effect on hydromoduli P , MPa: 1 – 0.1, 2 – 25, 3 – 50, 4 – 100, 5 – 300 within the wavelength range $\lambda = 200\text{--}1030 \text{ nm}$; solid:solvent = 1:11 g/ml

Fig. 2. Expansion of the spectra of optical density D of the primrose oil (see Fig. 1) in four constituent fractions (1 – flavonoids, 2 – fatty acids, 3 – carotenoids, 4 – antocyanins) under varied pressure P , MPa: $a - 0.1$, $b - 100$, $c - 300$

Fig. 3. Pressure dependence of the ratio of the area below the spectra of the optical density D_{Σ}^P to the area of the spectrum under atmospheric pressure D_{Σ}^{atm} for the primrose oil extracted by ESHP from two hydromoduli: \bullet – solid:solvent = 1:11 g/ml, Δ – 1:23 g/ml. Confidence interval of 95% is shown at every point

Fig. 4. Logarithmic pressure dependence of the ratio $D_{\Sigma}^P/D_{\Sigma}^{\text{atm}}$. The fitting curve is plotted by equation (7), the coefficient of determination is $R^2 = 0.9992$; \bullet – solid:solvent = 1:11 g/ml, Δ – 1:23 g/ml

Fig. 5. Pressure dependence of the ratio $D_{\Sigma}^P/D_{\Sigma}^{\text{atm}}$ in the vicinity of two modes of diffusion extraction of the primrose oil. The fitting curve is plotted by equation (9), the coefficient of determination is $R^2 = 0.9412$. The arrows mark the optimum pressure of extraction associated with the maximum yield of the primrose oil: $P = 87.95$ MPa; \bullet – solid:solvent = 1:11 g/ml, Δ – 1:23 g/ml

PACS: 62.20.F, 91.10.Kg

Н.Н. Касьян¹, Ю.А. Петренко¹, Г.П. Стариков²

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ НАГРУЗКИ НА КРЕПЬ ВЫРАБОТОК В УСЛОВИЯХ ГЛУБОКИХ ШАХТ

¹Донецкий национальный технический университет

²Институт физики горных процессов, Донецк

Статья поступила в редакцию 18 июля 2018 года

Определена продолжительность формирования зоны разрушения горных пород (ЗРП) вокруг выработок в различных горно-геологических и горно-технических условиях по данным глубинных реперных станций. Установлен механизм взаимодействия движущегося фронта разрушения пород при формировании ЗРП с крепью выработки.

Ключевые слова: горные породы, выработка, крепь, репер

Устойчивость горных выработок во многом зависит от соответствия параметров крепи горно-геологическим условиям отработки пластов. Для обоснования параметров крепи в первую очередь необходимо знать величину ожидаемой нагрузки на крепь. В настоящее время ее определяют с помощью двух методических подходов. При первом нагрузка на крепь рассматривается как вес породы в пределах некоторого свода обрушения (режим заданной нагрузки) [1]. Эта методика согласуется с данными практики в условиях небольших глубин отработки пластов.

Во втором случае нагрузка на крепь является ее реакцией на перемещения контактной поверхности, возникающие за счет образования зоны неупругих деформаций (режим заданной деформации) [2]. Данная методика используется при расчете нагрузки на крепь в условиях глубоких шахт. Известные представления о механизме формирования нагрузки на крепь, заложенные в методиках расчета горного давления, не в полной мере отражают физику протекания геомеханических процессов как в период формирования ЗРП, так и после ее стабилизации.

С целью определения особенностей и закономерностей механизма формирования нагрузки на крепь выработок решались следующие задачи:

- 1) установить продолжительность формирования ЗРП вокруг выработок в различных горно-геологических и горно-технических условиях;
- 2) определить механизм взаимодействия движущегося фронта разрушения пород при формировании ЗРП с крепью выработки;

3) установить механизм формирования нагрузки на крепь после образования ЗРП.

Для изучения геомеханических процессов, происходящих в массиве пород вокруг поддерживаемых выработок, были использованы материалы наблюдений по пятнадцати глубинным замерным станциям: по станциям № 2, 7, 11 – результаты собственных наблюдений, по станциям № 1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15 – данные из банка натурных наблюдений Московского государственного горного университета, предоставленные проф. И.Л. Черняком.

Принятые к обработке данные представляют собой материалы натурных наблюдений по глубинным реперным станциям, оборудованным как в одиночных пластовых выработках, так и в выработках, испытывающих влияние очистных работ.

В традиционной методике оценки результатов инструментальных наблюдений по глубинным замерным станциям одним из универсальных показателей, характеризующих деформационные процессы в породном массиве вокруг выработок, является коэффициент расширения пород K_{exp} . Однако его практическое использование ограничивается оценкой характера деформационных процессов на конечный момент наблюдений. Такой подход не позволяет в полной мере отслеживать динамику этих процессов. По графику изменения K_{exp} при удалении в глубь массива можно дать только их количественную оценку – установить границу ЗРП. Качественную характеристику деформационных процессов внутри ЗРП осуществить невозможно.

Причина, на наш взгляд, скрыта в самом методическом подходе к анализу и представлению результатов натурных наблюдений, который рассматривает смещение пород как непрерывный процесс. Такой подход был бы правомерным при непрерывном наблюдении за смещениями пород во всем объеме рассматриваемого массива.

Однако глубинные реперы являются фиксированными точками массива, и информацию об их смещениях мы получаем эпизодически в моменты произведения замеров (рис. 1). При образовании и росте зоны разрушенных пород от контура выработки в глубь массива смещения глубинных реперов носят дискретный характер, и K_{exp} необходимо определять за период между предыдущим и текущим замерами, рассматривая величины их смещения за этот период по всему пути их установки.

С учетом приведенных рассуждений величина K_{exp} определяется по формуле

$$K_{\text{exp}}^{N[(n-1)-n]} = \frac{(U_{n-1}^N - U_{n-1}^{N-1}) - (U_n^N - U_n^{N-1})}{h_n}, \quad (1)$$

где $K_{\text{exp}}^{N[(n-1)-n]}$ – коэффициент расширения пород на период, равный текущему замеру N между рассматриваемой парой реперов, имеющих номера $(n-1)$ и n ; $U_{n-1}^N, U_n^N; U_{n-1}^{N-1}, U_n^{N-1}$ – абсолютные смещения рассматриваемых

реперов соответственно на текущий замер N и на период предыдущего замера; h_n – начальное (базовое) расстояние между парой рассматриваемых реперов.

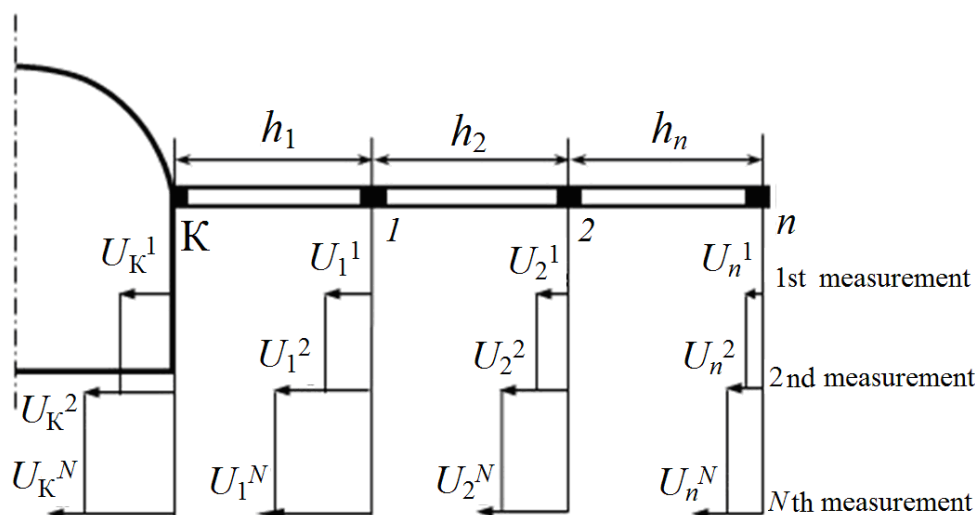


Рис. 1. Схема расположения глубинных реперов

Сравнение результатов обработки и представления натурных наблюдений по традиционной и предлагаемой методикам показывает, что последняя позволяет проследить динамику деформационных процессов, происходящих в массиве пород в окрестности выработок [3].

Следует отметить, что для повышения точности определения K_{exp} необходимо учитывать изменение расстояния между парами рассматриваемых реперов, которое зависит от их абсолютных смещений. В процессе образования и формирования зоны разрушенных пород в уже разрушенном массиве происходят процессы расширения и сжатия разрушенной массы, что вызывает необходимость их учета при определении базисного расстояния между реперами на момент предыдущего замера.

С учетом вышеизложенного базисное расстояние для последующего замера определяется по формуле

$$h_{[(n-1)-n]}^N = h_{[(n-1)-n]}^{N-1} + (U_{n-1}^{N-1} - U_n^{N-1}), \quad (2)$$

где $h_{[(n-1)-n]}^N$ – новое базовое расстояние между реперами $(n-1)$ и n , учитываемое при определении K_{exp} на момент N -го замера; $h_{[(n-1)-1]}^{N-1}$ – базовое расстояние между рассматриваемой парой реперов на момент предыдущего замера $N-1$; $(U_{n-1}^{N-1} - U_n^{N-1})$ – разность в смещениях рассматриваемых реперов на момент предыдущего замера (характеризует величину, на которую изменяется базовое расстояние между реперами за счет их смещений на момент предыдущего замера).

Для учета изменения расстояния между реперами за счет их предыдущего смещения в формуле (1) вместо h_n следует использовать выражение (2).

Область разрушенных пород вокруг выработки определяется величиной предельных деформаций, которая для пород глинистого сланца составляет $3 \cdot 10^{-2}$, для песчаного сланца – $2 \cdot 10^{-2}$ [4].

Для обработки данных натурных наблюдений по разработанной методике была составлена программа и выполнены расчеты.

При решении первой задачи величину ЗРП за определенные периоды времени, характеризующие интервалы между производственными замерами, рассчитывали путем сопоставления суммарного коэффициента расширения пород между смежными глубинными реперами с величиной предельных деформаций. Породный массив между глубинными реперами считали разрушенным в том случае, когда величина его относительных деформаций равнялась или превышала предельные значения, соответствующие данному типу пород.

Первоначально отслеживали изменение суммарного значения коэффициента расширения пород $\sum K_{\text{exp}}$ между контуром и репером № 1. После установления факта разрушения пород между ними рассматривали изменение суммарных значений K_{exp} между глубинными реперами № 1 и 2, № 2 и 3 и т.д. Такую процедуру производили по всей цепи установленных глубинных реперов.

Для условий одиночных выработок рост ЗРП устанавливали в зависимости как от времени наблюдений, так и от расстояния между замерной станцией и забоем выработки.

В качестве примера определения размера ЗРП вокруг одиночной выработки в зависимости от расстояния до забоя воспользуемся данными наблюдений по станции № 14, которая была оборудована в 6-м южном бортовом ходке блока № 2 пласта l_7 шахты им. А.Г. Стаханова. Ходок проводили комбайном на глубине 860 м. Сечение ходка в свету 11.2 м^2 . Выработку крепили металлической арочной крепью АП-3, устанавливаемой через 0.8 м. Породы кровли пласта сложены мелкослоистым песчаным сланцем мощностью 14 м с пределом прочности на сжатие 50 МПа. Глубинную станцию оборудовали в забое выработки в вертикальной скважине глубиной 10 м. Шаг установки реперов до глубины 5 м составлял 1 м. Последние два репера устанавливали с интервалом в 3 и 2 м.

На рис. 2 приведены графики изменения суммарных значений коэффициента расширения пород $\sum K_{\text{exp}}$ в зависимости от расстояния до забоя ходка. Анализ приведенных графиков показывает, что с увеличением расстояния до забоя выработки наблюдается рост $\sum K_{\text{exp}}$ между парами реперов от контура до глубины 4 м. За этой зоной деформирование породного массива не наблюдается.

Учитывая то, что величина предельных деформаций песчаного сланца составляет $2 \cdot 10^{-2}$, момент разрушения породного массива вокруг выработки между соответствующими парами глубинных реперов определяем по точкам пересечения кривых суммарных значений коэффициента расширения пород

с прямой, соответствующей величине $2 \cdot 10^{-2}$. При этом установлено, что ЗРП на глубину 1 м от контура выработки образуется на расстоянии 7 м от забоя, на глубину 2 м – на расстоянии 15 м, на глубину 4 м – на расстоянии 25 м.

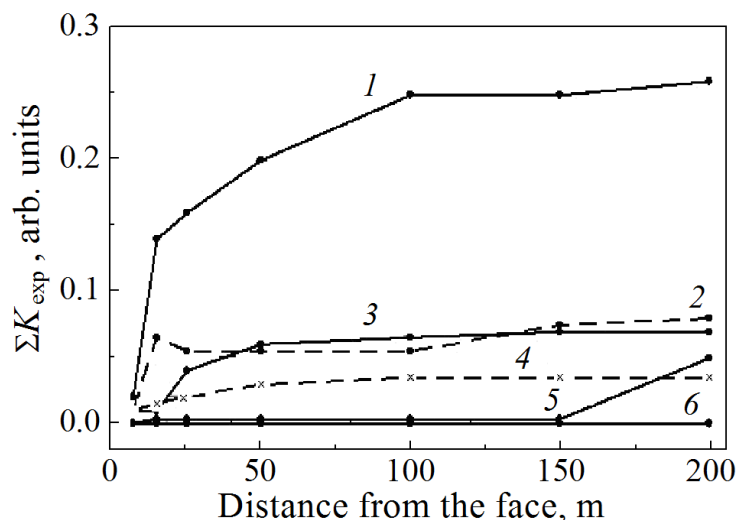


Рис. 2. Графики изменения суммарных значений $\Sigma K_{\text{эксп}}$ между смежными парами глубинных реперов по станции № 14: 1 – К (контур)–1, 2 – 1–2, 3 – 2–3, 4 – 3–4, 5 – 4–5, 6 – 5–6

Аналогичные результаты были получены и по другим замерным станциям. На рис. 3,а приведены графики зависимости величины ЗРП от времени наблюдения для одиночных пластовых выработок. Анализ графиков показывает, что ЗРП в кровле выработок формируется в течение 5–35 d. Ее размер составляет от 2 до 5 м от контура выработки. В боку выработок (станция № 13, установленная по пласту) ЗРП формируется в течение 100 d и составляет 6 м от контура выработки.

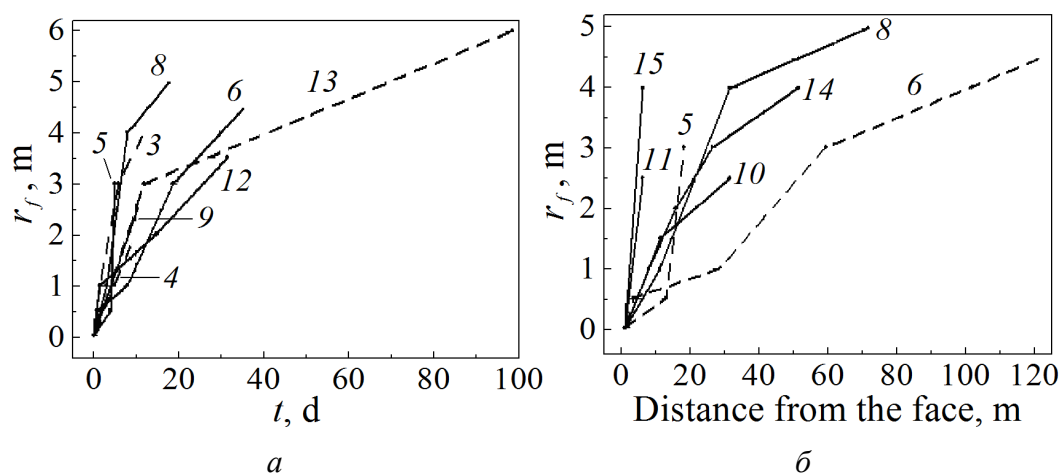


Рис. 3. Зависимости величины ЗРП от времени (а) и от расстояния до забоя выработки (б). Цифры на кривых соответствуют номерам замерных станций

Графики зависимости величины ЗРП от расстояния до забоя выработок приведены на рис. 3,б. Как видим, при расстоянии 5–70 м до забоя ЗРП формируется на глубину 2.5–5 м. В первом и втором случаях показатель устойчивости пород $\gamma H/R = 0.35–0.59$. Для станции № 6, оборудованной по пласту, $\gamma H/R = 1.52$. На момент формирования ЗРП величины смещений контура выработок составляют от 28 до 100% от первоначальных значений.

На рис. 4 представлено изменение K_{exp} между соответствующими парами реперов в зависимости от расстояния до забоя выработки по данным станции № 8, оборудованной в 6-м восточном вентиляционном штреке шахты № 1 Челюскинцев. Штрек проводился комбайном ПК–3М на глубине 720 м. Угол падения пласта 10–11°. Сечение выработки в свету 7 м². Выработка закреплена трапециевидной крепью – деревянные ножки, металлический верхняк. Плотность установки крепи составляла 1.25 рамы на 1 м выработки. Глубинную станцию устанавливали в забое выработки в вертикальной скважине глубиной 8 м. Шаг установки глубинных реперов составлял 1 м.

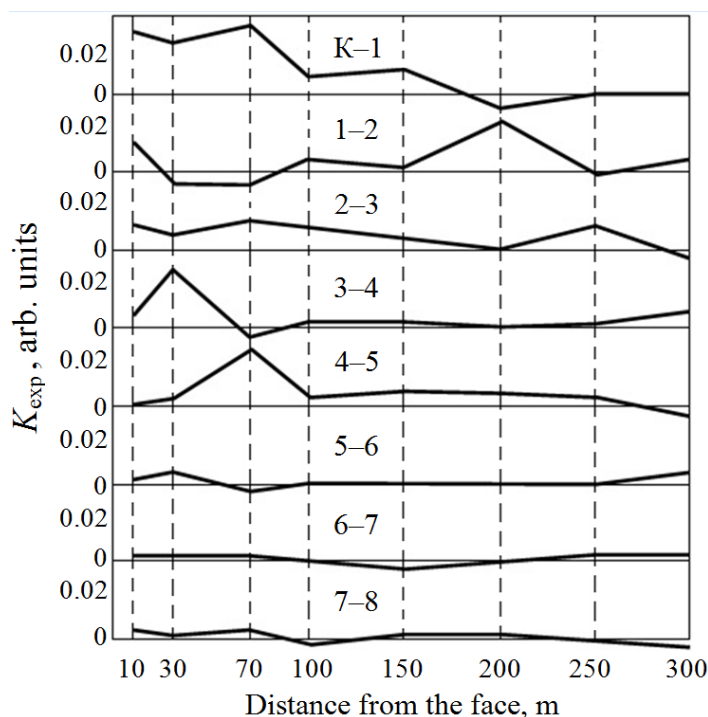


Рис. 4. Изменение K_{exp} в зависимости от расстояния до забоя выработки по данным станции № 8

Мощность пласта 1.4 м. Кровля пласта сложена глинистым сланцем мощностью 8 м с пределом прочности на сжатие 46 МПа. При изменении расстояния до забоя выработки с 10 до 30 м между реперами К–1, 1–2, 2–3, 7–8 наблюдается уменьшение значения K_{exp} , что свидетельствует о деформациях сжатия породного массива. Между реперами 3–4, 4–5, 5–6 зафиксирован рост K_{exp} , что связано с наличием растягивающих деформаций в окру-

жающем выработку породном массиве. Увеличение расстояния до забоя выработки с 30 до 70 м вызывает деформации сжатия породного массива между реперами 3–4, 5–6. На этот период растягивающие деформации породного массива наблюдаются между реперами К–1, 2–3, 4–5. Изменение расстояния до забоя выработки с 70 до 100 м приводит к появлению сжимающих деформаций породного массива между реперами К–1, 4–5, 7–8. В то же время между реперами 1–2, 3–4, 5–6 наблюдаются деформации растяжения.

Дальнейшее увеличение расстояния до забоя выработки от замерной станции сопряжено с наличием активного деформирования участка породного массива от контурного репера до репера № 3. Характерной особенностью деформационного процесса породного массива, окружающего выработку, является чередование знакопеременных деформаций породного массива между соответствующими парами реперов при увеличении расстояния до забоя, а также в направлении от контура выработки в глубь массива на периоды производства замеров.

Анализ графиков изменения K_{exp} по результатам наблюдений на других станциях подтверждает наличие чередования деформаций сжатия и растяжения породного массива в направлении от контура выработки в глубь массива на момент проведения замеров.

Для оценки характера деформационных процессов, происходящих в породном массиве, вмещающем выработку, в зависимости от времени наблюдения (или в зависимости от расстояния до забоя выработки, лавы) и величины уже сформировавшейся ЗРП на момент, определяемый очередным замером, используем круговую диаграмму [5]. Такое представление позволяет выполнить анализ геомеханических процессов, происходящих в породном массиве вокруг выработки, в качественном и количественном аспектах. При этом на момент замеров фиксируются четыре параметра: время существования выработки (или расстояние от наблюдательной станции до забоя выработки, лавы), размер сформировавшейся ЗРП, расстояние от контура выработки в глубь массива (по шагу установки глубинных реперов) и динамика изменения K_{exp} .

Следует отметить, что с помощью диаграммы отражаются геомеханические процессы, происходящие в породном массиве только в направлении установки реперов глубинной станции. Для изучения характера изменения деформационных процессов в объеме всего породного массива, окружающего выработку, необходимы инструментальные наблюдения по целой серии глубинных реперных станций, устанавливаемых в одном сечении в разных направлениях. Оборудование такой комплексной глубинной станции и выполнение наблюдений в настоящее время связано с большими материальными затратами и высокой трудоемкостью работ.

Однако, учитывая единую природу геомеханических процессов, результаты наблюдений по глубинной станции, состоящей из одной скважины, можно рассматривать в качестве информации, отражающей динамику деформационных процессов, происходящих в горном массиве вокруг выработки.

На рис. 5 показана картина деформационных процессов, наблюдаемая в одиночной выработке по данным замерной станции № 8 в зависимости от расстояния до забоя штрека. При отходе забоя штрека на 10 m размер ЗРП составляет 1 m, при этом превалируют деформации растяжения.

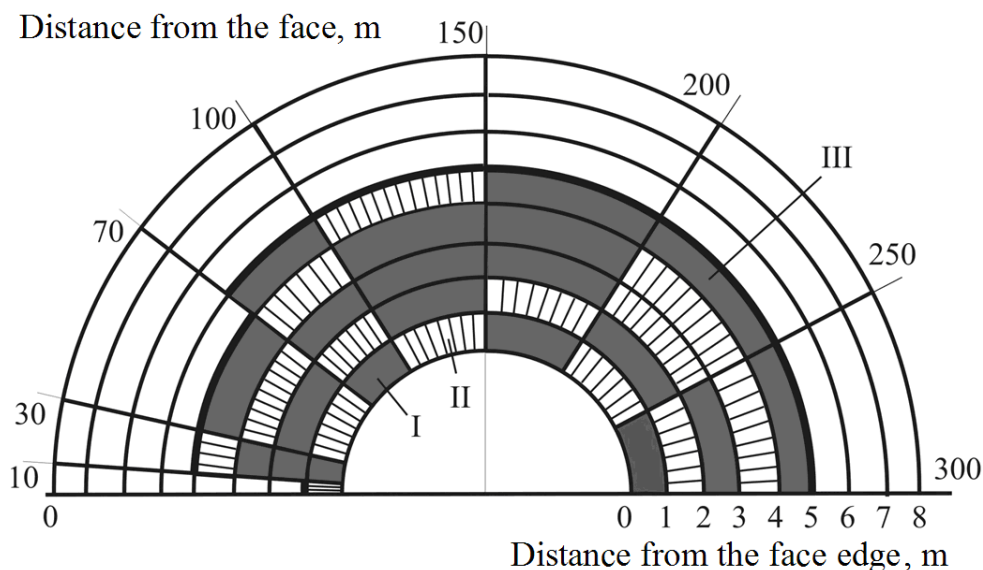


Рис. 5. Характер деформационных процессов внутри ЗРП при ее формировании по данным станции № 8: I, II – соответственно области сжатия и растяжения; III – граница ЗРП

При отходе забоя штрека от замерной станции на 30 m ЗРП выросла до 4 m. Внутри нее область пород, испытывающих сжатие, составляет 3 m от контура выработки. На участке глубиной 3–4 m наблюдается расширение породной толщи.

На расстоянии до 70 m от замерной станции до забоя не наблюдается рост ЗРП. При этом участки разрушенного породного массива на глубинах 1–2 и 3–4 m испытывают деформации сжатия, а на глубинах 0–1 и 2–3 m – деформации растяжения.

Дальнейшее увеличение расстояния до забоя штрека (до 100 m) приводит к увеличению размера ЗРП до 5 m. Внутри нее наблюдается чередование деформаций сжатия и растяжения на различных участках породного массива от границы ЗРП до контура выработки. Так, области пород на глубинах от контура выработки 0–1, 2–3 и 4–5 m испытывают сжатие, а на глубинах 1–2 и 3–4 m – растяжение. В дальнейшем наблюдается стабилизация ЗРП на глубине 5 m.

На расстоянии 150 m до забоя участок породного массива на глубине 1–4 m испытывает сжатие, а на глубинах 0–1 и 4–5 m – расширение.

При отходе забоя от замерной станции на расстояние 200 m деформации сжатия породного массива отмечаются на глубинах 0–1 и 2–5 m, а деформации растяжения уже разрушенного породного массива – на глубине 1–2 m.

При расстоянии 250 м до забоя области сжатия породного массива отмечаются на глубинах 1–2 и 4–5 м. В то же время толща пород на глубинах 0–1 и 2–4 м испытывает деформации растяжения.

На расстоянии 300 м до забоя штрека на глубинах 0–1 и 2–3 м отмечаются деформации сжатия пород, а на глубинах 1–2 и 3–4 м – деформации растяжения.

Анализ динамики деформационных процессов, происходящих в породном массиве в окрестности одиночной выработки по станции № 8, показал,

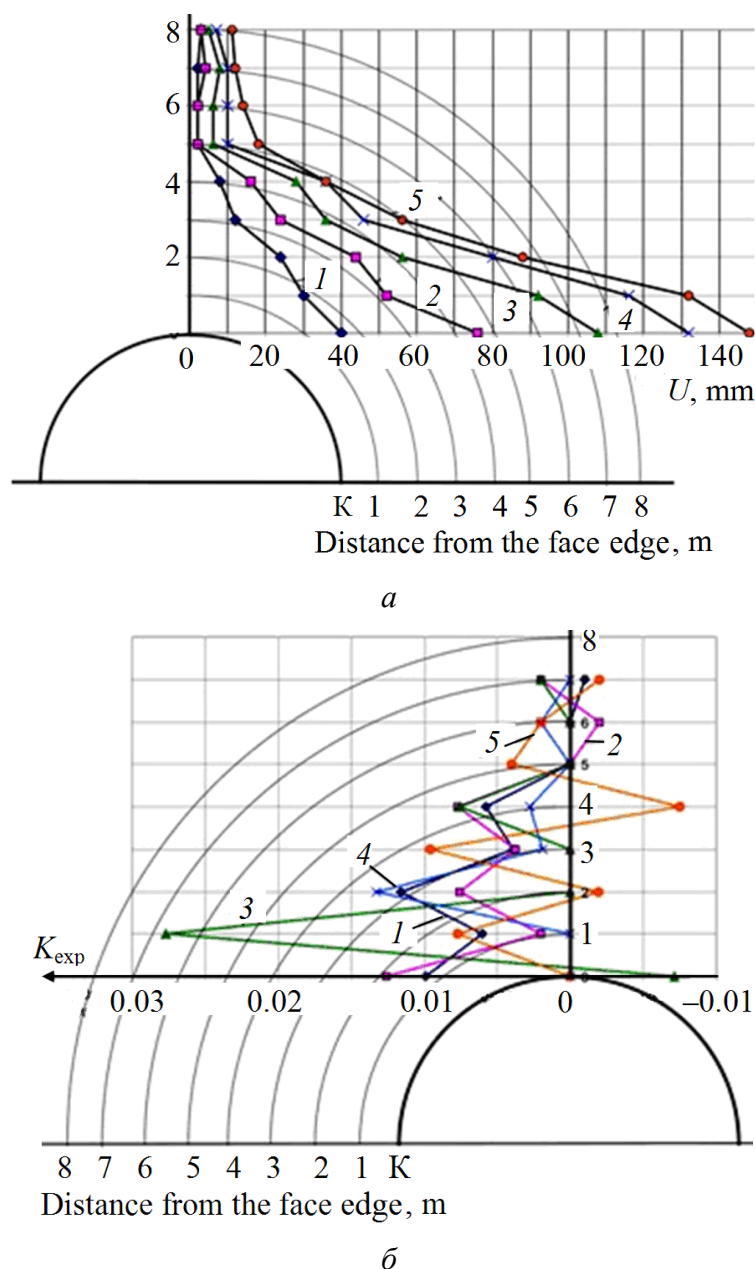


Рис. 6. Изменение распределения величины смещения глубинных реперов (а) и коэффициента расширения пород по глубине ЗРП (б) в зависимости от расстояния от замерной станции до забоя выработки, м: 1 – 100, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 250, 5 – 300

что внутри ЗРП наблюдается чередование зон сжатия и растяжения в разрушенных породах как с увеличением расстояния от замерной станции до забоя штрека, так и по мере удаления от контура выработки в глубь массива. Данная закономерность деформационных процессов внутри ЗРП сохраняется и после стабилизации размеров разрушенной зоны.

Установленная закономерность является ответом на третью поставленную задачу с позиций характеристики деформационного процесса в качественном аспекте. Для ее решения в количественном плане проанализируем смещения реперов и коэффициентов расширения породного массива после момента стабилизации роста ЗРП по этой же станции.

На рис. 6 показаны деформационные процессы внутри ЗРП после ее стабилизации. Как видим, на момент стабилизации ЗРП смещение контура выработки составляет 240 mm, что равно 62% от конечных смещений. Это смещение контура выработки вызвано разрушением пород за счет движения фронта разрушения при деформировании ЗРП. Оставшиеся 38% величины конечных смещений контура выработки при стабилизации зоны являются следствием смещения (обрушения) разрушенных пород внутри нее. Анализ приведенных графиков показывает, что с увеличением расстояния от забоя выработки повышается интенсивность как смещения пород, так и степени их расширения в пределах ЗРП. При этом внутри зоны наблюдаются знакопеременные деформации, о чем свидетельствует изменение коэффициента разрыхления пород от 0.0277 до -0.0075 .

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. В условиях глубоких шахт размер ЗРП вокруг выработок составляет 3–6 m от их контура и формируется в течение 5–100 d.
2. В период образования ЗРП нагрузка на крепь формируется за счет увеличения объема разрушающихся пород и смещения их в полость выработки. При этом механизм влияния движущегося фронта разрушения породного массива на характер взаимодействия крепи с окружающим массивом заключается в образовании позади этого фронта уже в разрушенных породах волн знакопеременных деформаций, перемещающихся к контуру выработки.
3. В период формирования ЗРП реализуется 30–60% конечных смещений контура выработок. После формирования ЗРП эти смещения являются результатом обрушения пород внутри зоны, которые своим весом пригружают крепь.
4. Расчет нагрузки на крепь необходимо производить с учетом этих двух этапов. На первом нагрузка на крепь рассчитывается как результат смещений пород в полость выработки в процессе формирования ЗРП. На втором этапе нагрузку на крепь определяют как вес пород, отделившихся от массива, внутри ЗРП.

1. *М.М. Протодьяконов*, Давление горных пород и рудничное крепление, Госгортехиздат, Москва (1930).
2. *К.В. Руппенейт*, Некоторые вопросы механики горных пород, Углетехиздат, Москва (1954).

3. Н.Н. Касьян, Известия Донецкого горного института № 1(5), 93 (1997).
4. И.Л. Черняк, Повышение устойчивости подготовительных выработок, Недра, Москва (1993).
5. Н.Н. Касьян, Физико-технические проблемы горного производства вып. 11, 40 (2008).

N.N. Kasyan, Yu.A. Petrenko, G.P. Starikov

FEATURES OF THE MECHANISM OF FORMATION OF THE LOAD ON A TIMBER IN DEEP MINES

The duration of formation of the rupture zone (RZ) around the workings in varied geological and mining conditions according to the data deep reference benchmarks is found. The mechanism of interaction of the moving rupture front in the course of formation of the RZ and the timber in mine opening.

Keywords: rocks, mine opening, timber, benchmark

Fig. 1. Scheme of location of deep benchmarks

Fig. 2. Evolution of sums $\sum K_{\text{exp}}$ between adjacent pairs of deep benchmarks at station № 14: 1 – K (circuit)–1, 2 – 1–2, 3 – 2–3, 4 – 3–4, 5 – 4–5, 6 – 5–6

Fig. 3. RZ size vs time (a) and the distance to the face (b). The numbers at the curves correspond to the numbers of the measuring stations

Fig. 4. Face distance dependence of K_{exp} according to the data of station № 8

Fig. 5. Deformation within the RZ in the course of formation according to the data of station № 8: I, II – areas of compression and tension, respectively; III – RZ boundary

Fig. 6. RZ depth distribution of the shift of deep benchmarks (a) and the rock expansion coefficient (b) vs the distance between the measuring station and the working face, m: 1 – 100, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 250, 5 – 300

PACS: 64.75.+g, 71.27.+a, 75.30.Cr, 75.60.Ej, 75.85.+t

Т.Н. Тарасенко¹, Ю.В. Радюш², К.И. Янушкевич²

СОСУЩЕСТВОВАНИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ И ЗАРЯДОВЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15\text{--}0.3$) В ПАРАМАГНИТНОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР

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

²ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

Статья поступила в редакцию 20 августа 2018 года

Изучены ферромагнитные и зарядовые неоднородности, присутствующие в празеодим-кальциевых манганитах, при температурах выше температуры магнитного упорядочения. Сосуществование локального ферромагнитного (ФМ) и полярного состояний может свидетельствовать о проявлении свойств мультиферроиков в этих сильно коррелированных системах при высоких температурах (комнатных и выше). Проведены комплексные исследования диэлектрических, структурных, магнитных и транспортных свойств системы $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15\text{--}0.3$) в широком диапазоне температур. Установлено, что ферромагнитные и сегнетоэлектрические кластеры сосуществуют в «температурном окне» $T_C < T < T^$. Температура зарождения ФМ-кластеров T^* примерно в 5 раз превышает температуру Кюри спонтанного ФМ-упорядочения ($T_C \approx 140$ К, $T^* \approx 700$ К).*

Ключевые слова: магнитные неоднородности, зарядовые неоднородности, ферромагнитные кластеры, температура зарождения, «температурное окно», диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, удельное сопротивление, удельная намагниченность, обратная магнитная восприимчивость, мультиферроики.

Введение

Изучение свойств сложных оксидов переходных металлов в течение последних 20–30 лет выявило тонкую связь между решеточными, спиновыми, зарядовыми и орбитальными степенями свободы. Эта связь обуславливает возникновение таких известных явлений, как высокотемпературная сверхпроводимость, колоссальное магнитосопротивление и проявление свойств мультиферроиков [1].

Манганиты представляют собой соединения с сильными электронными корреляциями, с которыми связаны корреляции электрических, магнитных и структурных свойств. Так же, как и другие вырожденные полупроводники и высокотемпературные сверхпроводники, они относятся к материалам с термодинамически равновесным разделением фаз. Замещенные манганиты со структурой перовскита $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R – редкоземельный элемент, A – ще-

лочной или щелочноземельный элемент) являются ярким примером материалов, в которых смешанные состояния наблюдаются в широком температурном и концентрационном диапазонах [2,3]. Для таких сильно коррелированных систем характерно явление колоссального магнитосопротивления [4–8]. При $x = 0$ для крайнего состава $R^{3+}\text{MnO}_3$ зарядовый баланс требует, чтобы ионы марганца находились в валентности $\text{Mn(III)} = \text{Mn}^{3+}$. В другом крайнем составе (при $x = 1$) в соединениях $M^{2+}\text{MnO}_3$ (где $M^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ и т.д.) ионы марганца обладают валентностью $\text{Mn(IV)} = \text{Mn}^{4+}$. На внешней оболочке иона $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ ($S = 2$) находится четыре электрона, поэтому считается [9], что состояние Mn^{3+} химически менее стабильно, чем $\text{Mn}^{2+}(3d^2)$ ($S = 5/2$) или $\text{Mn}^{4+}(3d^3)$ (t_{2g}^3) ($S = 3/2$). Это создает предпосылку для образования суперпозиции разновалентных ионов $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ и локальной зарядовой неоднородности.

В нестехиометрических по кислороду или замещенных двухвалентными ионами редкоземельных манганитах, содержащих помимо ионов Mn^{3+} еще и ионы Mn^{4+} , одновременное существование нескольких степеней свободы в зависимости от допирования, температуры и внешних воздействий приводит к конкуренции орбитальных, магнитных и диэлектрических упорядочений.

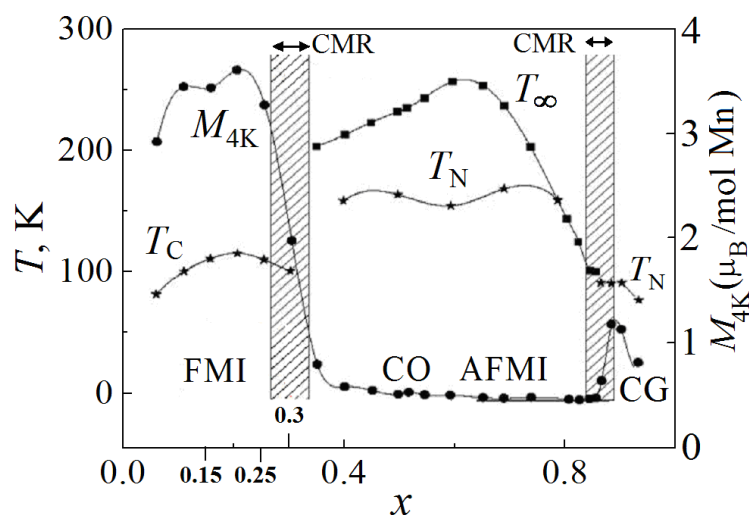


Рис. 1. Магнитная фазовая диаграмма $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [10]. На оси x указаны значения концентрации Ca (0.15, 0.25, 0.3) образцов, исследованных в данной работе

Согласно фазовой диаграмме (рис. 1) [10] для системы $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при низких температурах реализуется изолирующее магнитоупорядоченное состояние: для $x < 0.3$ – ферромагнитное изолирующее с температурами Кюри $T_C \approx 120\text{--}130$ К, для $x > 0.3$ – зарядово-упорядоченное антиферромагнитное (АФМ) изолирующее состояние с температурами Нееля $T_N \approx 170\text{--}175$ К. Для состава $x = 0.3$ наблюдается сосуществование этих двух фаз. В [11] для $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ наблюдалось фазовое расслоение на две изолирующие фазы:

зарядово-упорядоченную АФМ-фазу и ФМ-фазу в состоянии спинового стекла. При наложении внешнего магнитного поля образцы становятся ферромагнитными. Обратный эффект возникает под воздействием даже сравнительно небольшого давления в 1 GPa [12]: при низких температурах происходит изменение магнитного состояния $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ от ферромагнитного к антиферромагнитному А-типа, обусловленное анизотропным сжатием кислородных октаэдров. Сосуществование ФМ- и АФМ-фаз подтверждено методом нейтронной дифракции [13].

Соединения $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, как считалось ранее, обладают центром симметрии, и, следовательно, в них невозможно появление спонтанной поляризации. Но в работе [14] было сделано предположение, что в зарядово-упорядоченных и орбитально-упорядоченных манганитах с замещениями менее половины ($x < 0.5$) можно использовать связь между магнитным и зарядовым упорядочениями для получения свойств сегнетомагнетиков (мультиферроиков). В отличие от обычного зарядового упорядочения в этих соединениях существует такой тип зарядово-орбитального упорядочения с несимметричным распределением e_g -электронов между соседними ионами Mn, который приводит к возникновению электрического дипольного момента и образованию упорядоченной полярной димерной структуры с отличным от нуля дипольным моментом.

Подобное состояние нарушает инверсионную симметрию и, как предполагается, является одновременно и магнитным, и сегнетоэлектрическим. Такая возможность рассматривалась в той же работе [14] для соединений $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, в которых наблюдались диэлектрические аномалии при $x \sim 0.3$.

В работе [15] получены гигантские значения диэлектрической проницаемости до 10^7 в родственных образцах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.11$) при комнатной температуре. Результаты низкочастотных диэлектрических и магнитных измерений авторы объясняют возникновением зарядового и фазового разделения в этих соединениях.

Свидетельство существования электрической поляризации в $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ получено в работе [16]. В промежуточной области при температурах ниже температуры зарядового упорядочения T_{CO} , но выше T_{N} , обнаружен новый фазовый переход, связанный с возникновением спонтанной поляризации при некоторой температуре, называемой критической температурой электрического дипольного упорядочения T_{EDO} . Например, для состава $x = 0.35$ $T_{\text{EDO}} = 206$ K ($T_{\text{CO}} = 235$ K). Этот фазовый переход является фазовым переходом I порядка и имеет природу параэлектрического (анти)сегнетоэлектрического перехода.

Авторами [17] обнаружена электрическая поляризация в кристаллах $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, которая ассоциируется с предсказанными в работе [14] новыми нецентросимметричными структурами в замещенных манганитах, обладающими электрическим дипольным моментом. В них при зарядовом и орбитальном упорядочениях e_g -электроны не локализуются на одном из ионов марганца, а распределены между соседними ионами, обра-

зуя упорядоченную полярную димерную структуру. Таким образом, в [17] показано, что зарядово-упорядоченное АФМ-состояние $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, близкого по составу к исследуемому нами манганиту $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, является сегнетоэлектрическим.

В работах [13,18] было показано, что зарядово-упорядоченные редкоземельные манганиты (в том числе и $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$) проявляют свойства мультиферроиков, что было теоретически предсказано Д.И. Хомским [19]. В [18] обнаружены аномалии диэлектрической проницаемости при T_{CO} и T_{N} АФМ-упорядочения, а также влияние внешнего магнитного поля на диэлектрические свойства.

Тенденция к зарядовому и фазовому расслоению характерна как для редкоземельных манганитов, так и для высокотемпературных сверхпроводников. Кроме того, в манганитах при температурах выше температур ФМ-упорядочения T_{C} , АФМ-упорядочения T_{N} или зарядового упорядочения T_{CO} предполагается наличие некоторой области, подобной псевдощели в высокотемпературных сверхпроводниках («temperature window» по терминологии авторов [8]), где сосуществуют кластеры неоднородных состояний, возникающих при некоторой температуре T^* [8].

Авторы [13] приводят свидетельства того, что в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при $T > T_{\text{C}}$ имеются локальные ФМ-упорядочения в парамагнитной (ПМ) матрице, при $T_{\text{N}} > T_{\text{C}}$ – в антиферромагнитной. В работах [20,21] экспериментально показано, что при $T > T_{\text{C}}$ существуют ФМ-кластеры в ПМ-матрице, при $T_{\text{N}} > T_{\text{C}}$ – в антиферромагнитной. Электронно-микроскопические исследования $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{O}_3$ ($y = 0.375$) [20] дают прямое свидетельство двухфазного сосуществования: зарядово-упорядоченных (изолирующих) и зарядово-разупорядоченных (ФМ-металлических) доменов при $T = 20$ К. Экспериментальные данные для $y = 0.4$ при $T = 17$ и 120 К показывают эволюцию наноразмерных зарядово-разупорядоченных ФМ-доменов при $T > T_{\text{C}}$.

Свойства известных мультиферроиков не удовлетворяют существующим потребностям микроэлектроники. Хотя температура сегнетоэлектрического упорядочения в ряде случаев превышает комнатную, температура магнитного перехода в большинстве случаев ниже комнатной. Одновременное сосуществование магнитных и зарядовых неоднородностей при $T^* > T_{\text{C}}$ может свидетельствовать о проявлении свойств мультиферроиков при температурах порядка комнатной и выше, т.е. в области температур, приемлемой для практических применений.

О существовании в высокотемпературном ПМ-состоянии аномальных спиновых флуктуаций в зарядово-упорядоченном АФМ-изоляторе $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $0.35 < x < 0.5$ говорится в работе [22]. Например, для состава с $x = 0.35$ зарядовое упорядочение устанавливается при температурах ниже $T_{\text{CO}} = 230$ К, а АФМ-спиновый порядок – при температурах ниже $T_{\text{N}} = 160$ К. Для этого состава ослабление и подавление ФМ-флуктуаций происходит в 2 этапа: при

температурах T_{CO} и T_N . При T_{CO} ФМ-флуктуации ослабляются, но все еще существуют, а при T_N они окончательно исчезают. Этот факт указывает на то, что спиновое упорядочение ответственно за полное подавление орбитальных флуктуаций и сопровождается исчезновением спиновых флуктуаций.

В данной работе в температурном интервале 100–300 К проведены исследования диэлектрических свойств (действительной ϵ' и мнимой ϵ'' составляющих диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь $\tan\delta$) твердых растворов системы $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15\text{--}0.3$) в диапазоне частот $10^2 \leq f \leq 10^6$ Hz, а также исследованы температурные и полевые зависимости удельной намагниченности σ , магнитной восприимчивости χ во внешнем магнитном поле с индукцией $B = 0.86$ Т и удельного сопротивления ρ в широком диапазоне температур $T = 77\text{--}850$ К.

Цель работы – изучение связи между диэлектрическими, магнитными и транспортными характеристиками исследуемого мультиферроика в парамагнитной области температур.

1. Синтез образцов и методики эксперимента

Исходными веществами для получения поликристаллических образцов $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15\text{--}0.3$) служили высокочистые окислы металлов Pr_6O_{11} ,

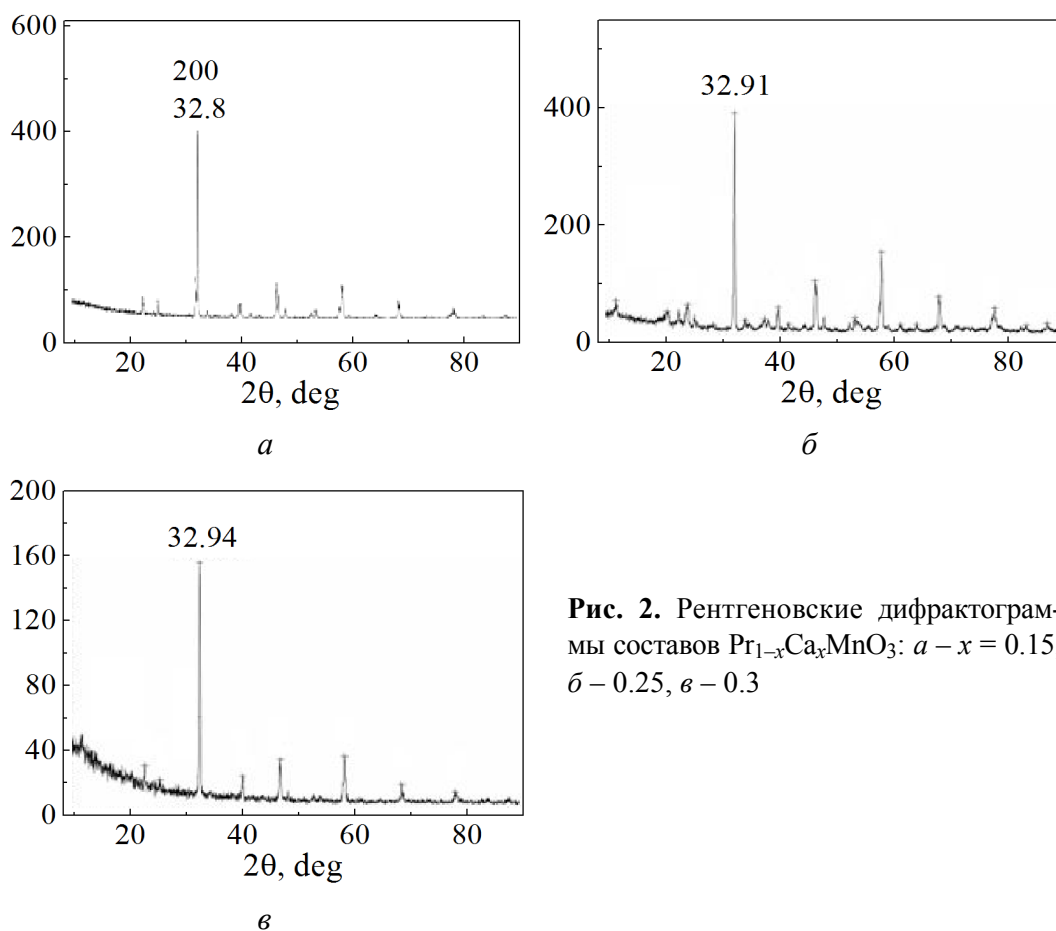
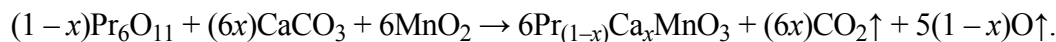


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы составов $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: *a* – $x = 0.15$, *б* – 0.25, *в* – 0.3

MnO₂ и карбонат CaCO₃, взятые в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили по стандартной керамической технологии на воздухе в три этапа при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 36 h с двумя промежуточными размолами [23].

Уравнение химической реакции для получения этих составов может быть представлено как



Образцы имели форму брусочков размером $15 \times 5 \times 5 \text{ mm}$.

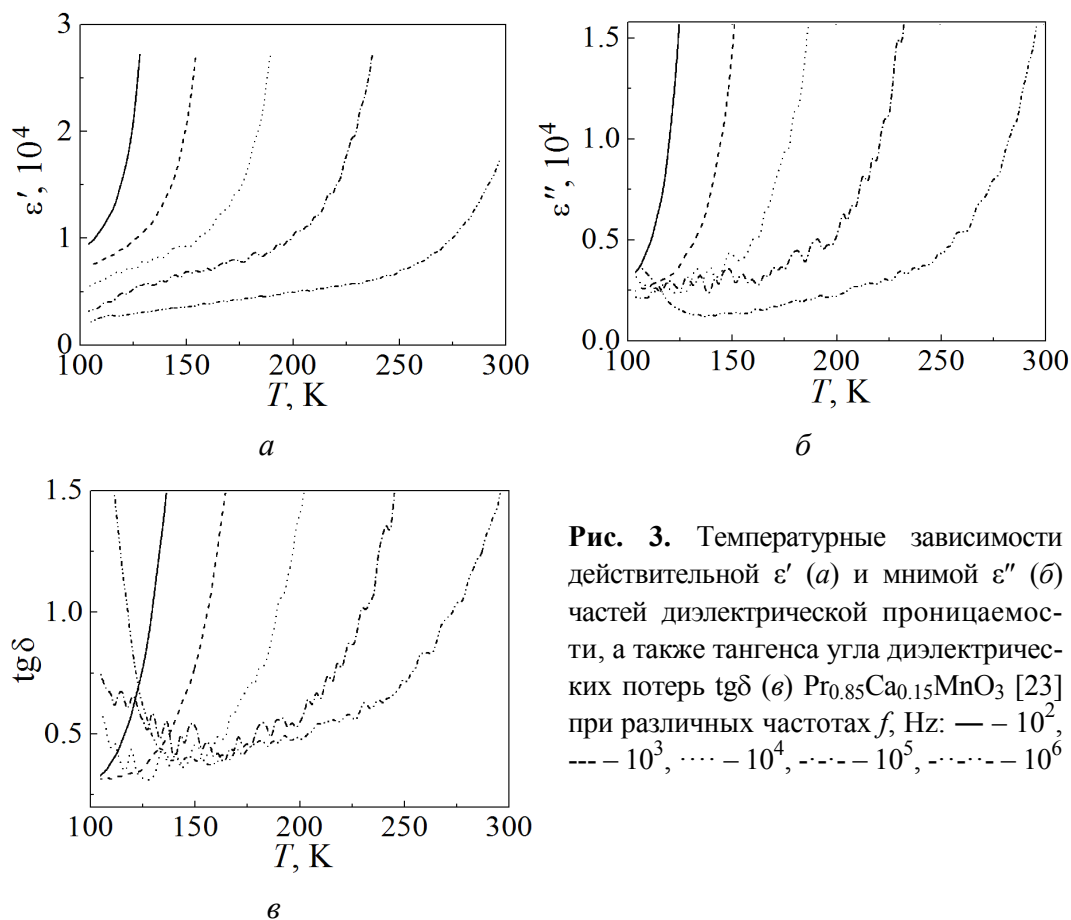


Рис. 3. Температурные зависимости действительной ε' (а) и мнимой ε'' (б) частей диэлектрической проницаемости, а также тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (в) $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ [23] при различных частотах f , Hz: — 10^2 , --- 10^3 , 10^4 , - · - · - 10^5 , - - - - 10^6

Рентгеноструктурные исследования

Кристаллическую структуру и фазовый состав полученных образцов $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15-0.3$) определяли рентгенографическим методом на модифицированном дифрактометре ДРОН-2 в режиме набора информации по точкам в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. Время набора информации в точке $\Delta t = 3 \text{ s}$, шаг сканирования по углу $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$. При необходимости получения более четких профилей рефлексов применен режим съемки: $\Delta t = 5 \text{ s}$, $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$.

Рентгеноструктурный анализ показал, что образцы однофазные и имеют орторомбическую структуру (симметрия — $Pbnm$). Их рентгенодифрактограммы приведены на рис. 2.

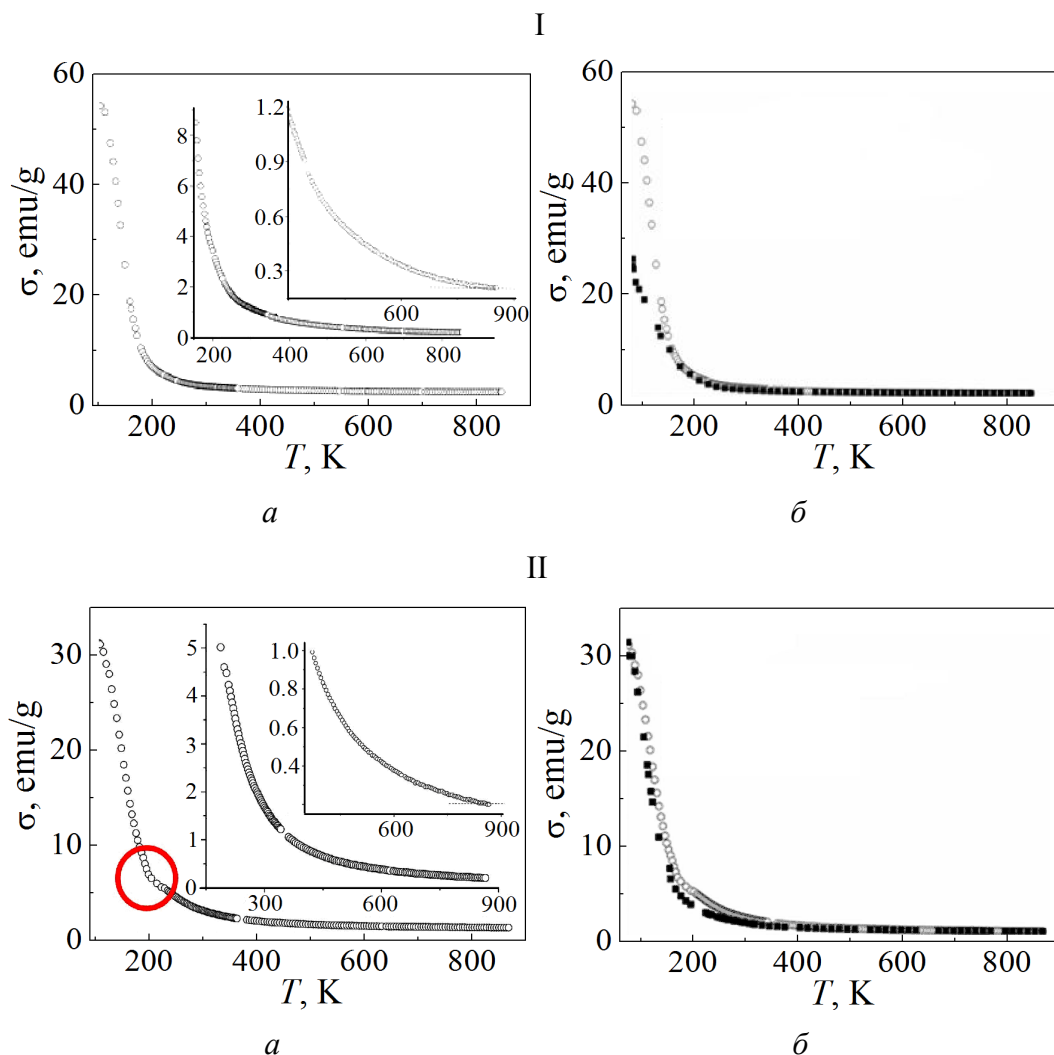


Рис. 4. Температурная зависимость удельной намагниченности σ в магнитном поле с индукцией $B = 0.86$ Т для $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ (I) и $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (II): *a* – при нагревании; *б* – при нагревании (\circ) и охлаждении (\blacksquare)

Диэлектрические измерения

Характеристики диэлектрического отклика данной керамики измеряли для образцов-конденсаторов с серебряными электродами с использованием измерителя иммитанса E7-20. Непосредственно измеряли емкость C и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ на фиксированных частотах в области 10^2 – 10^6 Hz в зависимости от температуры в пределах 100–350 K при скорости изменения 1.5–2 K/min. Измерения проводили в режиме нагревания. По полученным значениям C и $\text{tg}\delta$ находили действительную ϵ' и мнимую ϵ'' составляющие диэлектрической проницаемости по формулам

$$\epsilon' = \frac{(C - C_0)d}{\epsilon_0 S}, \quad (1)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta, \quad (2)$$

где C_0 – емкость измерительной ячейки, d – толщина образца, ε_0 – электрическая постоянная, S – площадь электрода.

На рис. 3 представлены температурные зависимости действительной ε' и мнимой ε'' частей диэлектрической проницаемости, а также тангенса угла потерь $\operatorname{Pr}_{0.85}\operatorname{Ca}_{0.15}\operatorname{MnO}_3$ [23].

Измерения удельной намагниченности и магнитной восприимчивости

Измерения удельной намагниченности и магнитной восприимчивости в интервале температур $77 \leq T \leq 850$ К проводили пондеромоторным методом в режимах нагревания и охлаждения образцов во внешнем магнитном поле с индукцией $B = 0.86$ Т. Температурные зависимости удельной намагниченности σ составов с $x = 0.15$ и 0.3 представлены на рис. 4. Температуру Кюри T_C определяли с использованием квадратичной зависимости удельной намагниченности, для образцов с $x = 0.15$, 0.25 и 0.3 она составила соответственно 130, 130 и 140 К (рис. 5).

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} состава $x = 0.15$ представлена на рис. 6. Для состава с $x = 0.3$ эта зависимость имеет аналогичный вид.

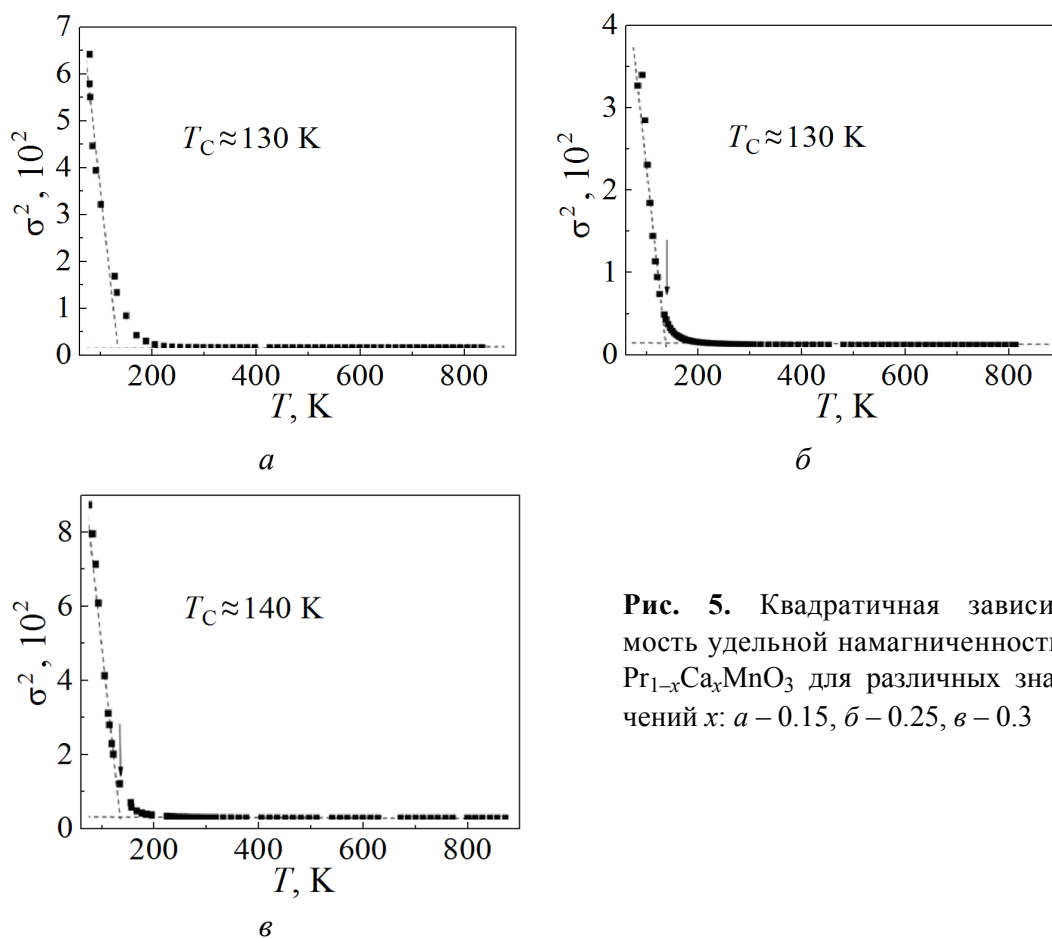


Рис. 5. Квадратичная зависимость удельной намагниченности $\operatorname{Pr}_{1-x}\operatorname{Ca}_x\operatorname{MnO}_3$ для различных значений x : а – 0.15, б – 0.25, в – 0.3

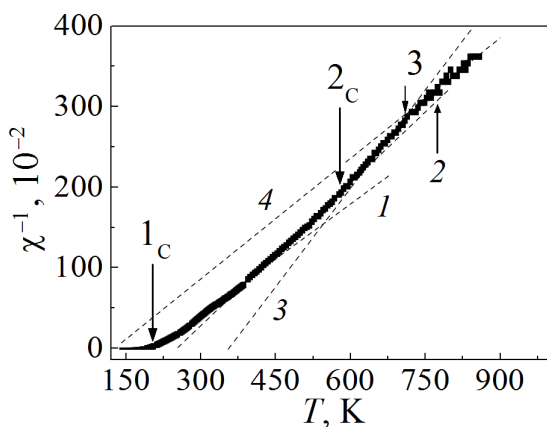


Рис. 6. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} состава с $x = 0.15$ [23]. Описание линий 1–4 приведено в тексте

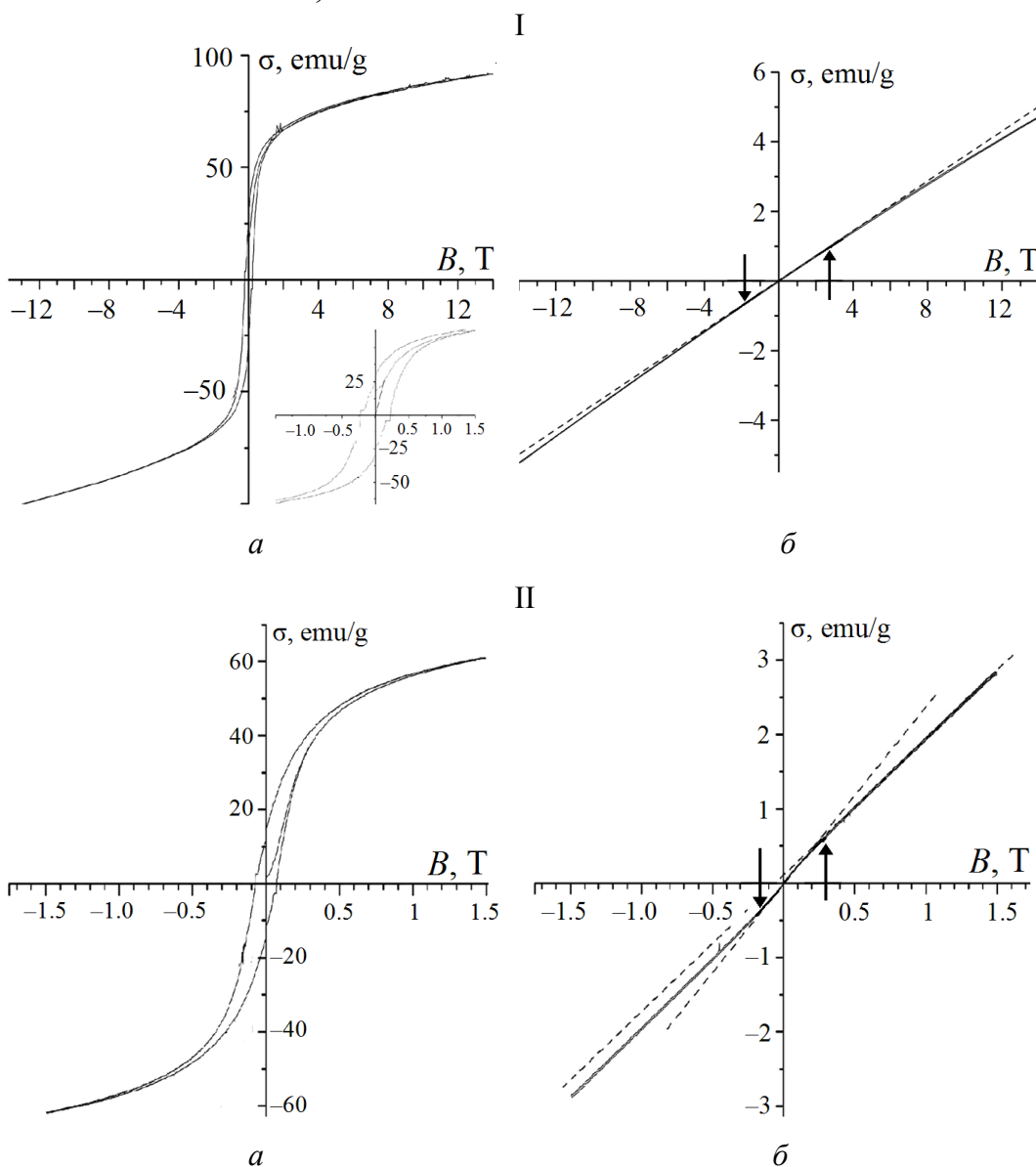


Рис. 7. Петли гистерезиса для образцов $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ (I) и $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (II): при гелиевых температурах, К: I,a – 5.2, II,a – 6; и при комнатных температурах, К: I,b – 292, II,b – 298

Измерения удельного сопротивления

Удельное электрическое сопротивление исследуемых составов измерено 4-зондовым методом. Зависимость $\rho(T)$ для всех составов является типично полупроводниковой. Наибольший интерес представляет состав $x = 0.3$, поскольку согласно фазовой диаграмме [10] именно в нем сосуществуют ФМ- и АФМ-фазы. Диапазон температур измерения $\Delta T \sim 80\text{--}950$ К.

Температурная зависимость удельного сопротивления состава с $x = 0.3$ представлена на рис. 8 [23].

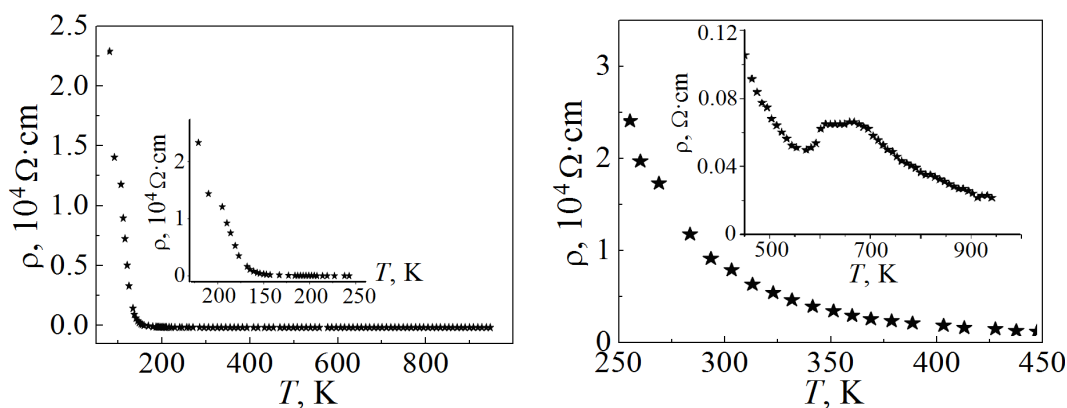


Рис. 8. Температурная зависимость удельного сопротивления состава $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [23]

2. Результаты эксперимента и обсуждение

Диэлектрические измерения

Как видно из рис. 3, сильная дисперсия обеих составляющих диэлектрической проницаемости (ϵ' и ϵ'') $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ [23] свидетельствует о мощной поляризации образца. В окрестности T_C зависимость $\epsilon'(T)$ демонстрирует плато, а $\epsilon''(T)$ – широкий минимум при относительно высоких (10^5 и 10^6 Hz) частотах. Большие значения ϵ' связаны с высокой проводимостью на постоянном токе (сквозной), о чем свидетельствуют большие значения диэлектрической диссипации $\text{tg}\delta$, которые при комнатных температурах выше 1 даже для частоты $f = 1$ МГц. Частотная дисперсия диэлектрической проницаемости свойственна неоднородным диэлектрическим системам с корреляциями полярных состояний различного масштаба.

Обнаруженная электрическая поляризация, вероятнее всего, обусловлена существованием упорядоченной полярной димерной структуры в твердых растворах $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при замещении кальцием с концентрацией $x \leq 0.3$ [14]. В [17] показано, что зарядово-упорядоченное АФМ-состояние $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, близкого по составу к исследуемому нами манганиту $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, является сегнетоэлектрическим.

Магнитные измерения

Из фазовой диаграммы (см. рис. 1) [10] следует, что для составов $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ по мере возрастания температуры существует хорошо установленная после-

довательность фазовых состояний: при низких температурах – ФМ-упорядочение для составов с $x \leq 0.3$, при $T \sim 165\text{--}170\text{ К}$ – АФМ-упорядочение в диапазоне замещений $0.3 \leq x \leq 0.85$, а при $T > 200\text{ К}$ – зарядовое упорядочение. На диаграмме состояния рис. 1 указаны три состава $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15, 0.25$ и 0.3), которые изучены в данной работе. Согласно этой (x, T) -фазовой диаграмме при $T < T_C$ составы с $x = 0.15$ и 0.25 являются ФМ-изоляторами, а для состава с $x = 0.3$ характерно сосуществование изолирующих ФМ-фазы и зарядово-упорядоченной АФМ-фазы.

Образцы исследуемых составов $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ обладают магнитными характеристиками, типичными для ферромагнетиков. При низких температурах величина намагниченности σ (см. рис. 4) достаточно высокая, что указывает на ФМ-упорядочение магнитных ионов. Известно, что при низких температурах ($T < T_C$) намагниченность ферромагнетиков на 2–3 порядка больше, чем у антиферромагнетиков, поэтому в магнитоупорядоченной области полная намагниченность образцов определяется намагниченностью в основном ферромагнитных областей. Вблизи T_C намагниченность ферромагнетиков резко уменьшается, но остается конечной величиной. Все исследованные составы проявили высокие значения удельной намагниченности: $\sim 15\text{ emu/g}$ при $T \approx 150\text{ К}$, $\sim 1.0\text{ emu/g}$ при комнатной температуре, и даже при $T \approx 5T_C$ удельная намагниченность имела ненулевое значение $\sim 0.2\text{ emu/g}$. В [11] указывалось на важность учета магнитной кластеризации при $T \approx 2T_C$ в редкоземельных манганитах, проявляющих колоссальное магнитосопротивление. По результатам выполненного эксперимента можно говорить о возможности такого учета до температур $T \approx 5T_C$.

В работе [24] показано, что для манганита $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$, испытывающего фазовое расслоение на ФМ- и АФМ-фазы, наблюдается различие в изменении температурных зависимостей σ в слабых магнитных полях и в полях с напряженностью $\sim 10\text{ кОе}$. Это связано с малой величиной восприимчивости антиферромагнетиков. При увеличении масштаба зависимости $\sigma(T)$ $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ довольно четко проявляется АФМ-максимум вблизи T_N в поле 100 Ое [24]. Подобное поведение $\sigma(T)$ наблюдалось и на наших образцах (рис. 4, II, a), для которых $T_N \approx 200\text{ К}$.

С другой стороны, как уже упоминалось выше, ослабление ФМ-флуктуаций происходит при температуре зарядового упорядочения T_{CO} , а окончательно они исчезают при температуре АФМ-упорядочения T_N [22].

Установлено, что для исследуемых составов выполняется закон Кюри–Вейса: $\chi(T) = C/(T - \Theta)$. Парамагнитная температура Кюри Θ является параметром, знак которого определяет преимущественный характер обменной связи между магнитоактивными атомами. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} образца $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15$) имеет вид (см. рис. 6), характерный для магнитно-упорядоченных веществ, в которых

дальний магнитный порядок разрушен, но ближний еще сохраняется [23]. Зависимость $\chi^{-1}(T)$ может быть разбита на 4 прямолинейных участка, продолжения которых до пересечения с осью температур дают значения парамагнитной температуры Кюри Θ .

Анализ температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости (рис. 6) в ПМ-области при $T > T_C$ позволяет сделать следующее заключение. В высокотемпературной области реализуется чисто ПМ-состояние, поскольку экстраполяция зависимости $\chi^{-1} = f(T)$ пересекает ось температур в точке $T = 0$ К (линия 4), что характерно для парамагнетиков. Обменное взаимодействие при снижении температуры (линия 3) является ферромагнитным, здесь $\Theta_3 > 0$. Этот участок зависимости $\chi^{-1}(T)$ соответствует существованию ФМ-кластеров в ПМ-матрице. Значение $T_C^* \approx 700$ К можно считать температурой возникновения ближнего магнитного порядка, или температурой зарождения ФМ-кластеров [8]. Линия 2 пересекает ось T при $\Theta = \Theta_2$, при этом Θ_2 положительна, но по величине она меньше Θ_3 ($0 < \Theta_2 < \Theta_3$), что означает ослабление ФМ-обмена. Вероятнее всего, это связано с проявлением АФМ-вклада: реализуется смешанное состояние: ФМ- и АФМ-кластеры в ПМ-матрице. Возникновение АФМ-кластеров, по-видимому, происходит при $T_N^* \approx 550$ К.

Линия 1 пересекает ось температур при Θ_1 , близкой по величине к T_C . При этом парамагнитная температура Кюри $0 < \Theta_1 < \Theta_2$. Поскольку величина Θ_1 для данного участка по-прежнему положительна, преимущественный характер обменной связи между магнитоактивными атомами остается ферромагнитным. Однако на этом участке либо происходит ослабление ФМ-флуктуаций при достижении температуры зарядового упорядочения T_{CO} , либо добавляется АФМ-обмен при достижении температуры спонтанного АФМ-упорядочения T_N .

Полученные результаты эксперимента можно интерпретировать, используя модель пространственного разделения фаз [25]. Фазовое расслоение обусловлено тем, что для свободных носителей заряда ФМ-упорядочение магнитных моментов более предпочтительно по сравнению с АФМ-упорядочением. Причиной формирования кластеров является наличие пар ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} , взаимодействующих посредством ФМ «двойного обмена». Пока концентрация кластеров невелика, они не взаимодействуют между собой. Поэтому обменные магнитные взаимодействия возможны только внутри кластеров. АФМ-упорядочение в матрице формируется благодаря обмену $Mn^{3+} - Mn^{3+}$, более слабому по сравнению с ФМ-обменом $Mn^{4+} - Mn^{3+}$ в кластерах. С повышением температуры дальний магнитный порядок в АФМ-матрице (а затем и ближний магнитный порядок в АФМ-кластерах) будет разрушаться быстрее, чем ближний магнитный порядок в ФМ-кластерах.

На рис. 7 представлены петли гистерезиса для образцов с $x = 0.15$ и 0.3 во внешнем магнитном поле до 14 Т при гелиевых и комнатных температурах.

Нелинейность полевых зависимостей удельной намагниченности при комнатных температурах свидетельствует о сохранении ближнего магнитного порядка в этих составах.

Измерения удельного сопротивления

Составы $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ относятся к узкозонным материалам с колоссальным магнитосопротивлением [8]. В $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ширина запрещенной зоны ΔE гораздо уже, чем в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ или в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Вследствие этого система $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ является изолирующей во всем диапазоне замещений x [26].

Зависимость $\rho(T)$ для состава с $x = 0.3$ (так же, как и для $x = 0.15$) является типично полупроводниковой в интервале температур $77 \leq T \leq 850$ К (см. рис. 8). У обоих составов наблюдается переход к собственной проводимости при высоких температурах, благодаря чему оценена ширина запрещенной зоны с использованием зависимости $\ln \sigma = f(10^3 / T)$. Состав $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ имеет ширину запрещенной зоны $\Delta E = 0.43$ eV, а $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ – немного более высокое значение: $\Delta E = 0.48$ eV.

Существует корреляция между температурными зависимостями обратной магнитной восприимчивости и удельного сопротивления в области температур 600–700 К (см. рис. 6 и 8). О существовании связи между электрическими и магнитными параметрами в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ упоминается также авторами работы [18]. Слабое дополнительное увеличение сопротивления вблизи T^* является подтверждением зарождения ФМ-кластеров в ПМ-матрице.

Выводы

1. Синтезированы поликристаллические образцы составов $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15$ – 0.3). Рентгеноструктурные исследования показали однофазность образцов, имеющих орторомбическую структуру пространственной группы $Pbnm$.
2. Диэлектрические измерения выявили наличие значительной поляризации образцов, что подтверждает выводы авторов работы [14] о возможности сегнетоэлектрического упорядочения в этих соединениях. При допировании кальцием с концентрацией $x \leq 0.3$ имеет место исчезновение центра симметрии, и возникают новые нецентросимметричные структуры, в которых e_g -электроны не локализуются на одном из ионов марганца, а распределены между соседними ионами, образуя упорядоченную димерную структуру.
3. Сильная частотная дисперсия обеих составляющих диэлектрической проницаемости (ϵ' и ϵ'') свидетельствует о мощной поляризации, что свойственно неоднородным диэлектрическим системам с корреляциями полярных состояний различного масштаба.
4. Температура Кюри T_C возникновения спонтанного ФМ-упорядочения для концентрации $x = 0.15$ составляет 130 К. У системы с $x = 0.3$ $T_C \approx 140$ К.

Результаты изучения температурных зависимостей удельной намагниченности σ и магнитной восприимчивости χ позволяют сделать вывод, что исследуемые составы проявляют отличную от нуля намагниченность и при $T \gg T_C$. Зависимость $\chi^{-1}(T)$ имеет вид, характерный для ферромагнетиков, у которых дальний магнитный порядок разрушен, а ближний еще сохраняется.

5. Спиновые корреляции в $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, обуславливающие ближний ФМ-порядок, сохраняются до 700 К. Таким образом, значение температуры зарождения ФМ-кластеров в ПМ-матрице для этих твердых растворов $T_C^* \approx 700$ К, что примерно в 5 раз превышает T_C . С понижением температуры реализуется смешанное состояние: ФМ-фаза сосуществует с АФМ-фазой в виде кластеров в «температурном окне» $T_C \leq T \leq T^*$, а при $T < T_C$ ФМ- и АФМ-фазы сосуществуют в объемном виде.

6. Нелинейность зависимостей удельной намагниченности при комнатных температурах от поля свидетельствует о сохранении ближнего магнитного порядка в этих составах.

7. Имеет место корреляция между температурными зависимостями удельной намагниченности и удельного сопротивления в области температур 600–700 К. Слабое дополнительное увеличение сопротивления вблизи T^* является подтверждением зарождения ФМ-кластеров в ПМ-матрице.

8. Установлено, что в празеодим-кальциевых манганитах $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при комнатной и более высоких температурах сосуществуют состояния с локальной намагниченностью в виде ФМ-кластеров и диэлектрической проницаемостью значительной величины. Это может свидетельствовать о проявлении в исследованных составах свойств мультиферроиков.

1. E. Dagotto, Science **309**, 257 (2005).
2. Ю. Казан, К.И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).
3. Л.П. Горьков, УФН **168**, 665 (1998).
4. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
5. Y. Moritomo, A. Asamitsu, Y. Tokura, Phys. Rev. **B56**, 12190 (1997).
6. V.Yu. Ivanov, V.D. Travkin, A.A. Mukhin, S.P. Lebedev, A.A. Volkov, JAP **83**, 7180 (1998).
7. Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Kimura, H. Nojiri, K. Kaneko, S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **82**, 4328 (1999).
8. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Physics Reports **344**, 1 (2001).
9. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2000).
10. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, Phys. Rev. **B60**, 12191 (1999).
11. P.G. Radaelli, R.M. Ibberson, D.N. Argyriou, H. Casalta, K.H. Andersen, S.-W. Cheong, J.F. Mitchell, Phys. Rev. **B63**, 172419 (2001).
12. Д.П. Козленко, Т.А. Чан, С.Е. Кичанов, Z. Jirák, L.S. Dubrovinsky, Б.Н. Савенко, Письма в ЖЭТФ **92**, 654 (2010).
13. V. Pomjakushin, A. Podlesnyak, M. Merard et al., PSI Scientific Report **1**, 38 (2005).
14. D.V. Efremov, J. van den Brink, D.I. Khomskii, Nature Mater. **3**, 853 (2004).

15. *Р.Ф. Мамин, Т. Игами, Ж. Мартон, С.А. Мигачев, М.Ф. Садыков*, Письма в ЖЭТФ **86**, 731 (2007)
16. *A.M.L. Lopes, J.P. Araujo, V.S. Amaral, J.G. Correia, Y. Tomioka, Y. Tokura*, Phys. Rev. Lett. **100**, 155702 (2008).
17. *А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, К.И. Камилов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.М. Балбашов*, ЖЭТФ **133**, 156 (2008).
18. *C.R. Serrao, A. Sundaresan, C.N.R. Rao*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 496217 (2007).
19. *D.I. Khomskii*, J. Magn. Magn. Mater. **306**, 1 (2006).
20. *M. Uehara, S. Mori, C.H. Chenand, S.-W. Cheong*, Nature **399**, 560 (1999).
21. *M.T. Causa, M. Tovar, A. Caneiro, F. Prado, G. Ibañez, C.A. Ramos, A. Butera, B. Alascio, X. Obradors, S. Piñol, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez, M.A. López-Quintela, J. Rivas, Y. Tokura, S.B. Oseroff*, Phys.Rev. **B58**, 3233 (1998).
22. *R. Kajimoto, T. Kakeshita, Y. Oohara, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, Y. Tokura*, Phys. Rev. **B58**, R11837 (1998).
23. *Т.Н. Тарасенко, Ю.В. Радюш, К.И. Янушкевич*, Изв РАН. Сер. физ. **82**, 918 (2018).
24. *Т.И. Арбузова, И.Б. Смоляк, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, А.В. Королев*, ЖЭТФ **119**, 115 (2001).
25. *Э.Л. Нагаев*, УФН **166**, 833 (1996).
26. *T. Elovaara, H. Huhtinen, S. Majumdar, P. Paturi*, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 216002 (2012).

T.N. Tarasenko, Yu.V. Radyush, K.I. Yanushkevich

COEXISTENCE OF FERROMAGNETIC AND CHARGE INHOMOGENEITIES IN $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15\text{--}0.3$) WITHIN THE PARAMAGNETIC TEMPERATURE RANGE

Ferromagnetic and charge inhomogeneities present in praseodymium-calcium manganites above the temperature of magnetic ordering are studied. Coexistence of local ferromagnetic (FM) and polar states can be indicative of revealed multiferroic features in these strongly correlated systems at high temperature (above the room one). Complex tests of dielectric, structural, magnetic and transport properties of the $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15\text{--}0.3$) system have been carried out in a wide temperature range. It is found that ferromagnetic and ferroelectric clusters coexist within the temperature area of $T_C < T < T^*$. The temperature of nucleation of FM clusters T^* is almost fivefold of the Curie temperature of spontaneous FM ordering ($T_C \approx 140$ K, $T^* \approx 700$ K).

Keywords: magnetic inhomogeneities, charge inhomogeneities, ferromagnetic clusters, nucleation temperature, «temperature window», dielectric permittivity, dielectric loss tangent, resistivity, specific magnetization, reversible magnetic susceptibility, multiferroics

Fig. 1. Magnetic phase diagram of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [10]. The concentration of Ca (0.15, 0.25, 0.3) in the tested samples is indicated on x-axis

Fig. 2. X-ray diffractograms of the $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ compounds: *a* – $x = 0.15$, *b* – 0.25, *c* – 0.3

Fig. 3. Temperature dependences of the real ε' (*a*) and imaginary ε'' (*b*) components of dielectric permittivity and dielectric loss tangent $\text{tg}\delta$ (*c*) in $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ [23] under varied frequency f , Hz: — – 10^2 , --- – 10^3 , – 10^4 , -.-.- – 10^5 , -.-.-.- – 10^6

Fig. 4. Temperature dependence of the specific magnetization σ in magnetic field of $B = 0.86$ T in $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ (I) and $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (II): a – under heating; \bar{b} – under heating (\circ) and cooling (\blacksquare)

Fig. 5. Quadratic dependence of specific magnetization in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ at varied x : $a - 0.15$, $\bar{b} - 0.25$, $\bar{c} - 0.3$

Fig. 6. Temperature dependence of the reversible magnetic susceptibility χ^{-1} of the compound at $x = 0.15$ [23]. Lines 1–4 are described in the text

Fig. 7. Hysteresis loops of the samples of $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ (I) and $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (II): at helium temperatures, K: I, $a - 5.2$, II, $a - 6$; at room temperatures, K: I, $\bar{b} - 292$, II, $\bar{b} - 298$

Fig. 8. Temperature dependence of the resistivity in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [23]

PACS: 61.43.Dg, 64.70.dg, 81.10.Aj

С.В. Васильев^{1,2}, В.И. Парфений^{1,2}, Т.В. Цветков¹, В.И. Ткач¹

СВЯЗЬ МЕЖДУ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ ПРОЦЕССА ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

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

²ГО ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка

Статья поступила в редакцию 6 сентября 2018 года

Разработаны подходы для расчетной оценки показателя Аврами n и отношения характеристических времен нестационарности и кристаллизации Z , характеризующих степень отклонения процесса зарождения кристаллов от стационарного режима в стеклах, кристаллизация которых контролируется диффузией на границе раздела. По результатам расчетов установлена численная связь между параметрами n и Z , и на примере широко известного металлического стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ по экспериментально определенным значениям показателя Аврами оценены значения характеристических времен нестационарности и кристаллизации. Установлено, что предложенный в работе новый упрощенный метод оценки характеристических времен применим для анализа кинетических кривых процесса кристаллизации с относительно высокой степенью нестационарности ($n \geq 6$).

Ключевые слова: кристаллизация стекла, нестационарное зарождение, показатель Аврами, параметр Z , характеристические времена нестационарности и кристаллизации

Введение

Экспериментально обнаруженное явление существенного повышения ряда физических свойств металлических стекол, обусловленное образованием в аморфной матрице наномасштабных кристаллов [1,2], послужило причиной резкого возрастания интереса к разработке методов контролируемого формирования в этих материалах микроструктур с определенными значениями структурных параметров. Очевидно, что структурные параметры частично и полностью закристаллизованных стекол зависят от соотношения скоростей зарождения и роста кристаллов, а следовательно, для разработки указанных методов требуется понимание фундаментальных закономерностей этих процессов, протекающих в условиях, далеких от термодинамического равновесия. Необходимо отметить, что кристаллизация стекол была объектом многочисленных и многолетних исследований, результаты которых обобщены в ряде обзоров и монографий (напр., [3–5]). Наиболее важ-

ным результатом экспериментального изучения и теоретического анализа этого процесса оказалась установленная принципиальная возможность использования классических теоретических моделей, разработанных для описания скоростей зарождения и роста кристаллов в расплавах при относительно малых переохлаждениях.

Было также показано, что изменения доли закристаллизованного объема $X(t)$ в большинстве металлических стекол удовлетворительно описываются кинетической моделью массовой кристаллизации, разработанной Колмогоровым [6], Джонсоном, Мэлом [7] и Аврами [8] (модель КДМА). С физической точки зрения эта модель устанавливает связь между реальным закристаллизованным объемом и так называемым расширенным объемом $X_{\text{ext}}(t)$, в котором не учитываются столкновения образующихся кристаллов: $X(t) = 1 - \exp(-X_{\text{ext}})$. В обобщенном виде для описания кинетики изотермической кристаллизации уравнение КДМА может быть записано как $X(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n]$ [3] или $X(t) = 1 - \exp[-(t/\tau)^n]$ [9], где K – кинетическая константа, зависящая от скоростей зарождения и роста кристаллов, $\tau = K^{-1/n}$ – некоторое характерное время кристаллизации, n – параметр (показатель Аврами), характеризующий механизм кристаллизации.

Еще один важный экспериментально установленный факт заключается в том, что в широком спектре металлических стекол, синтезированных до настоящего времени, реализуются всего три механизма роста кристаллов: полиморфный и эвтектический, контролируемые диффузией на межфазной границе, а также первичный, скорость которого зависит от объемной диффузии [10]. Зародыши, объемная плотность которых определяет средний размер кристаллитов, могут формироваться как при затвердевании расплава («закалочные» зародыши) [11], так и при нагреве по гомогенному механизму [12]. В последнем случае центры кристаллизации критического размера образуются из гетерофазных флуктуаций, существующих в материнской (жидкой) фазе, при этом условием постоянства скорости зарождения (стационарный режим) является наличие распределения флуктуаций по размерам, равновесного для каждой температуры [3–5].

Ввиду того, что атомная структура стекла при комнатной температуре представляет собой структуру расплава, замороженного в некотором диапазоне температур (стеклообразного перехода), а для установления стационарного распределения флуктуаций при температуре изучения кристаллизации необходимо определенное время, скорость гомогенного зарождения кристаллов в стеклах в изотермических условиях может зависеть от времени. Действительно, экспериментальные оценки и анализ кинетики кристаллизации ряда металлических и оксидных стекол показали, что скорость зарождения в них кристаллов J является возрастающей функцией времени [13,14]. Очевидно, что в зависимости от характера изменений $J(t)$ в процессе кристаллизации структурные параметры закристаллизованного стекла могут су-

щественно изменяться, однако до настоящего времени закономерности нестационарного поведения скорости зарождения в стеклах и факторы, определяющие его характер, остаются практически неизученными.

Одним из важных элементов анализа нестационарного поведения скорости зарождения является выбор параметра, характеризующего этот процесс. В частности, для кристаллизации, контролируемой диффузией на границе раздела фаз, в качестве индикатора нестационарной природы процесса зарождения может служить определенное по экспериментальной кинетической кривой значение показателя Аврами $n > 4$ [3], что наблюдалось для ряда металлических стекол [9,13,15]. Параметр n оценивается просто, но его значение не связано непосредственно с параметрами процессов зарождения и роста кристаллов. С другой стороны, как показано в ряде работ [5,9,14], возрастание скорости зарождения наиболее адекватно описывается в рамках модели, предложенной в 1969 г. Д. Кэшиевым [16]. Эта модель содержит единственный параметр – характерное время нестационарности τ_{ns} , значение которого определяется путем сопоставления расчетных данных с экспериментальными оценками возрастания плотности центров кристаллизации [14] или доли закристаллизованного объема [9,13,17]. Оценки τ_{ns} показали, что значения данного параметра для конкретных стекол снижаются с повышением температуры отжига. Эти изменения удовлетворительно аппроксимируются аррениусовской температурной зависимостью [13,14,17], однако абсолютные значения характерного времени нестационарности не отражают степень отклонения процесса зарождения от его стационарного состояния.

Проведенные недавно экспериментальные исследования изотермической кристаллизации металлического стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ свидетельствуют, что повышение температуры отжига от 617 до 662 К приводит к снижению показателя Аврами n от 6.79 до 4.36 [17]. С другой стороны, анализ кинетических кривых в рамках аналитической модели, представляющей собой комбинацию моделей КДМА и Кэшиева [9], показал [17], что единственный подгоночный параметр этой модели Z , равный отношению характерных времен нестационарности τ_{ns} и кристаллизации τ_c , при повышении температуры отжига также снижается от 1.47 до 0.025. Полученный результат позволил предположить, что параметр Z может быть использован в качестве количественной оценки степени нестационарности процесса кристаллизации.

Очевидно, что параметр Z , базирующийся на временах τ_{ns} и τ_c , имеет более строгий физический смысл по сравнению с показателем Аврами. Но величина Z определяется путем подгонки экспериментальной кинетической кривой в рамках относительно громоздкой аналитической модели, включающей в себя знакочередующийся ряд, выбор числа членов которого зависит от степени нестационарности процесса зарождения [9]. Напротив, величина n находится просто как «среднее» значение наклона экспериментальной кинетической кривой $X(t)$, аппроксимированной линейной функцией в координатах $\ln[-\ln(1-X)]$ от $\ln t$, однако, как отмечалось выше, значение

показателя Аврами не связано непосредственно с параметрами, определяющими скорости зарождения и роста кристаллов. Из сказанного следует, что процедура анализа процесса кристаллизации стекол может быть упрощена, если будет установлена связь между значениями параметров Z и n , что и было основной задачей настоящей работы.

1. Экспериментальные результаты и аналитическая модель

Для решения поставленной задачи в качестве экспериментальной базы была использована серия кинетических кривых изотермической кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, построенных по результатам измерений электрического сопротивления ленточных образцов при температурах в диапазоне 617–662 К. Методика приготовления лент с аморфной структурой толщиной $22 \pm 1.2 \text{ мкм}$ путем спиннингования расплава и методы их исследований подробно описаны в работе [17]. Здесь мы лишь отметим, что отжижки проводили в соляных ваннах, что обеспечивало быстрый (3–5 с) прогрев образцов и предохраняло поверхность лент от окисления.

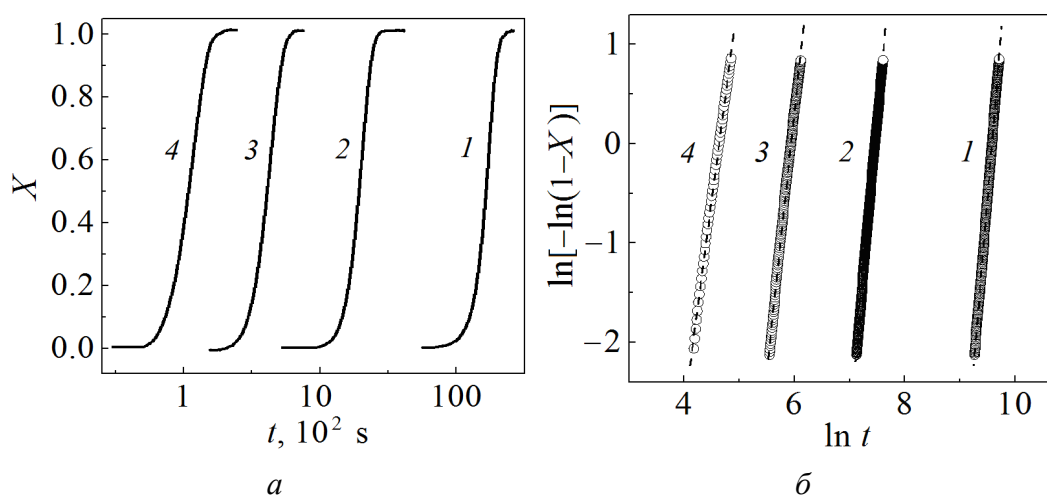


Рис. 1. Изменения доли закристаллизованного объема X как функции времени t для металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (а) при различных температурах T , К (1 – 617, 2 – 633, 3 – 649, 4 – 662) и представление этих изменений в координатах Аврами (б). Штриховые линии – аппроксимация кривых $X(t)$ в рамках модели КДМА, значения наклонов которых n_{lin} приведены в табл. 1

Построенные по измерениям электросопротивления кинетические кривые $X(t)$ имели сигмоидальную форму (рис. 1), типичную для процесса кристаллизации по механизму зарождения и роста, контролируемого диффузией на границе раздела фаз, установленного для исследуемого стекла [9,12,17]. Кристаллизация по такому механизму должна описываться кинетическим уравнением КДМА в общем виде [9]: $X(t) = 1 - \exp[-(t/\tau)^4]$, где характеристическое время кристаллизации τ связано с величинами стационарной

скорости зарождения J_s и роста U следующим соотношением: $\tau = \tau_c = \left[(\pi/3) J_s U^3 \right]^{-1/4}$. В таком случае кривые $X(t)$, построенные в координатах $\ln[-\ln(1-X)]$ от $\ln t$, должны аппроксимироваться прямыми линиями с наклоном, равным 4. Действительно, зависимости, построенные для доли закристаллизованного объема от 0.1 до 0.9 [15,17], близки к линейным (рис. 1,б), однако наклоны аппроксимирующих прямых n_{lin} лежат в диапазоне от 6.93 ± 0.05 при 617 К до 4.36 ± 0.03 при 662 К (табл. 1).

Таблица 1

Параметры, характеризующие нестационарный характер процесса зарождения в металлическом стекле $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ при различных температурах

T, K	n_{lin}	Z [17]	t_x , s	$\langle n \rangle$	τ_{ns}^{fit} [17]	τ_{ns}^{est}	τ_c^{fit} [17]	τ_c^{est}
					s			
617	6.93 ± 0.05	1.47	14730	6.79 ± 0.04	9630	8442	6545	7102
619	6.59 ± 0.04	0.848	10165	6.63 ± 0.04	4793	4103	5652	5155
623	6.62 ± 0.01	1.11	7251	6.6 ± 0.03	3981	3789	3574	3718
633	6.32 ± 0.01	0.743	1726	6.32 ± 0.04	745	775	1002	964
649	5.37 ± 0.02	0.233	360	5.36 ± 0.05	69	80	296	263
662	4.36 ± 0.03	0.025	94	4.36 ± 0.03	2.5	4.3	101	83

Ранее отмечалось, что значения показателя Аврами выше 4 служат индикатором возрастающей скорости зарождения [3] и, как показано в работах [9,17], приведенные на рис. 1 кинетические кривые кристаллизации стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ строго аппроксимируются уравнением, учитывающим возрастание скорости зарождения по модели Кэшиева [16]:

$$J_{ns}(t) = J_s(T) \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-m^2 t / \tau_{ns}) \right] \quad (1)$$

в модели Колмогорова:

$$X(\theta) = 1 - \exp(-X_{ext}(\theta)). \quad (2)$$

Здесь

$$X_{ext}(\theta) = Z^4 \left[\theta^4 - \frac{2\pi^2 \theta^3}{3} + \frac{7\pi^4 \theta^2}{30} - \frac{31\pi^6 \theta}{630} + \Sigma \right],$$

$$\Sigma = \left(\frac{127\pi^8}{25200} + 48 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^8} \exp(-m^2 \theta) \right),$$

где θ – безразмерное время ($\theta = t/\tau_{ns}$).

Проведенная в работе [17] подгонка экспериментальных кинетических кривых в рамках уравнений (1) и (2) позволила определить значения τ_{ns} , τ_c и Z (табл. 1), характер изменений которых совпадает с характером изменений показателя Аврами. Однако последний не содержится в явном виде в кинетическом уравнении (2), и, следовательно, для установления связи между значениями n и Z необходим дополнительный анализ кинетики процесса кристаллизации.

2. Оценки характеристик отклонения процесса зарождения от стационарного режима

На первом этапе анализа были установлены связи между временами θ на различных этапах превращения и параметром Z . Как правило, процесс кристаллизации стекол анализируется в ограниченном диапазоне X (обычно не превышающем 0.1–0.9) [15,17], что связано с особенностями экспериментальных методик. Поэтому значения $\theta_{0.1}$ и $\theta_{0.9}$ в зависимости от параметра Z определяли с использованием уравнения (2). Дополнительно рассчитывали значения практически важного времени θ_x , соответствующие времени максимума скорости кристаллизации. Значения θ_x определяли как решение следующего уравнения:

$$\left. \frac{d^2 X}{d\theta^2} \right|_{\theta_x} = \left(\frac{d^2 X_{\text{ext}}}{d\theta^2} - \left(\frac{dX_{\text{ext}}}{d\theta} \right)^2 \right) \exp(-X_{\text{ext}}(\theta_x)) = 0. \quad (3)$$

Подстановка (2) в (3) привела к уравнению

$$\begin{aligned} & \left[12\theta_x^2 - 4\pi^2\theta_x + \frac{7\pi^4}{15} + 48 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^4} \exp(-m^2\theta_x) \right] = \\ & = Z^4 \left[4\theta_x^3 - 2\pi^2\theta_x^2 + \frac{7\pi^4\theta_x}{15} - \frac{31\pi^6}{630} + 48 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^6} \exp(-m^2\theta_x) \right]^2, \end{aligned} \quad (4)$$

численное решение которого дало значения θ_x . Расчеты (рис. 2), проведенные для широкого диапазона значений Z (10^{-3} – 10^2), показали, что величины $\theta_{0.1}$, θ_x и $\theta_{0.9}$ убывают с ростом Z , при этом относительная длительность процесса кристаллизации $(\theta_{0.9} - \theta_{0.1})/\theta_{0.1}$ существенно уменьшается (от 1.16 до 0.24), что обусловлено значительным повышением скорости зарождения. Как видно из рис. 2, расчетная кривая $\theta_x(Z)$ лежит между кривыми $\theta_{0.9}(Z)$ и $\theta_{0.1}(Z)$ и хорошо согласуется с экспериментально найденными величинами θ_x .

На втором этапе анализа установлена связь между значениями показателя Аврами n и характеристическим временем θ_x . Для этого определяли локальные значения n как производные функции $Y = \ln\{-\ln[1 - X(t)]\}$ по логарифму времени ($u = \ln(t)$):

$$n(t) = \frac{dY}{du} = \frac{dY}{dt} \frac{dt}{du} = \frac{d}{dt} \ln[X_{\text{ext}}(t)] \frac{dt}{du} = \frac{t}{X_{\text{ext}}(t)} \frac{dX_{\text{ext}}(t)}{dt}. \quad (5)$$

Подставляя явное выражение для расширенного объема из уравнения (2), получим

$$n(\theta) = \frac{4\theta^4 - 2\pi^2 + \frac{7\pi^4\theta^2}{15} - \frac{31\pi^6\theta}{630} - 48\theta \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^6} \exp(-m^2\theta)}{\theta^4 - \frac{2\pi^2\theta^3}{3} + \frac{7\pi^4\theta^2}{30} - \frac{31\pi^6\theta}{630} + \frac{127\pi^8}{25200} + 48 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^8} \exp(-m^2\theta)}. \quad (6)$$

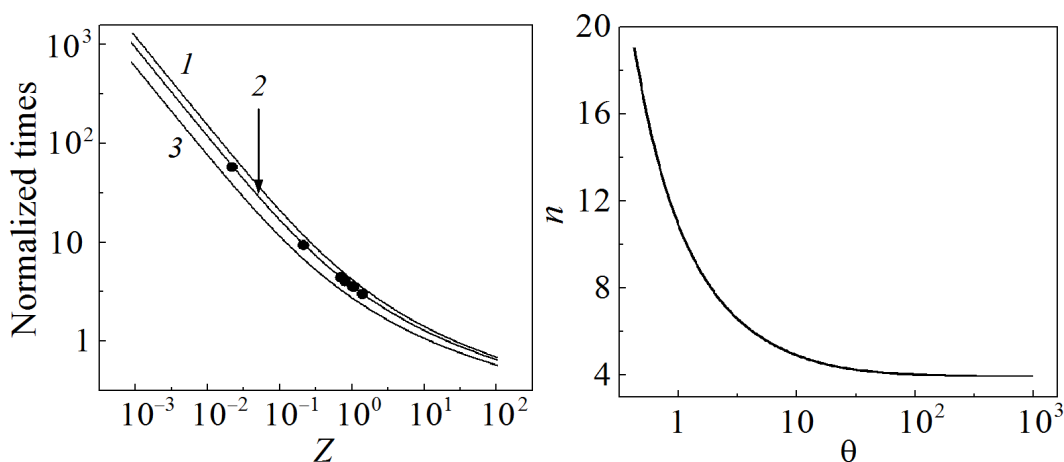


Рис. 2. Зависимость безразмерных времен, характеризующих кинетику кристаллизации, от параметра Z : 1, 2 и 3 – соответственно времена $\theta_{0,1}$, θ_x и $\theta_{0,9}$; точки – значения θ_x , определенные по экспериментальным кривым $X(t)$

Рис. 3. Локальные значения показателя Аврами, рассчитанные по уравнению (6) в зависимости от безразмерного времени

Из уравнения (6) видно, что показатель Аврами в явном виде не связан с параметром нестационарности Z , а сама зависимость $n(\theta)$ (рис. 3) носит универсальный характер («master curve»). С другой стороны, поскольку процесс кристаллизации анализируется в определенном диапазоне долей превращенного объема, это обуславливает неявную зависимость n от Z в силу зависимости $\theta_{0,1}$ и $\theta_{0,9}$ от Z . Учитывая указанное обстоятельство, для характеристики процесса кристаллизации в заданном диапазоне значений X можно использовать величину среднего показателя Аврами, рассчитанного из соотношения

$$\langle n \rangle = \frac{\int_{\theta_{0,1}}^{\theta_{0,9}} n(\theta) d\theta}{\theta_{0,9} - \theta_{0,1}}. \quad (7)$$

Результаты расчетов показателя Аврами в моменты времени $\theta_{0.1}$, $\theta_{0.9}$ и θ_x по уравнениям (2) и (6) в зависимости от параметра Z приведены в табл. 2 и представлены графически на рис. 4. Как видно из рисунка, расчетная зависимость $\langle n \rangle$ от Z оказалась близка к $n(\theta_x)$. Кроме того, значения показателей n на всех этапах превращения, а также различия между $n(\theta_{0.1})$ и $n(\theta_{0.9})$ возрастают с увеличением параметра Z , т.е. с повышением степени отклонения процесса зарождения от стационарного режима. Примечательно, что для одной и той же величины Z значения $n(\theta)$ снижаются по мере увеличения θ , что свидетельствует о монотонном уменьшении локального показателя Аврами в процессе кристаллизации с нестационарной (возрастающей) скоростью зарождения.

Таблица 2

Связь между параметрами, характеризующими кинетику кристаллизации металлических стекол и нестационарный характер зарождения

$Z = \tau_{ns} / \tau_c$	$\langle n \rangle$	θ_x	$n(\theta_x)$	$Z = \tau_{ns} / \tau_c$	$\langle n \rangle$	θ_x	$n(\theta_x)$
10^{-3}	4.008	932.25	4.007	3.5	8.3463	0.97111	8.1461
0.0025	4.02	373.88	4.0176	3.75	8.4585	0.93919	8.2549
0.005	4.0397	187.76	4.035	4	8.5648	0.91065	8.358
0.0075	4.0592	125.72	4.0522	4.25	8.6658	0.88493	8.4561
0.01	4.0784	94.691	4.0692	4.5	8.7621	0.86161	8.5496
0.025	4.1886	38.834	4.1676	4.75	8.8541	0.84034	8.639
0.05	4.3545	20.187	4.3182	5	8.9422	0.82085	8.7246
0.0625	4.3876	16.448	4.3876	5.5	9.1082	0.78629	8.8859
0.075	4.5012	13.951	4.4536	6	9.2621	0.75653	9.0355
0.0875	4.5685	12.162	4.5162	6.5	9.4056	0.73056	9.1752
0.1	4.6322	10.817	4.5759	7	9.5403	0.70764	9.3063
0.175	4.9562	6.7447	4.8822	7.5	9.6671	0.68722	9.4297
0.25	5.2118	5.0784	5.1257	8	9.787	0.66889	9.5465
0.375	5.5491	3.743	5.4484	8.5	9.9007	0.65232	9.6573
0.5	5.8191	3.0492	5.7073	9	10.009	0.63723	9.7628
0.625	6.0465	2.6182	5.9256	9.5	10.112	0.62342	9.8634
0.75	6.244	2.3215	6.1155	10	10.211	0.61073	9.9596
0.875	6.4195	2.1032	6.2842	11	10.396	0.58813	10.14
1	6.5777	1.935	6.4365	12	10.568	0.56856	10.308
1.125	6.7221	1.8008	6.5756	13	10.727	0.5514	10.464
1.25	6.8551	1.6908	6.7039	14	10.877	0.53619	10.609
1.375	6.9786	1.5988	6.8227	15	11.017	0.52259	10.746
1.5	7.0939	1.5205	6.9343	16	11.149	0.51033	10.876
1.625	7.2022	1.4529	7.0386	17	11.275	0.4992	10.999
1.75	7.3044	1.3938	7.1371	18	11.394	0.48904	11.115
1.875	7.4011	1.3417	7.2303	19	11.507	0.47971	11.226
2	7.4929	1.2952	7.3197	20	11.616	0.47111	11.332
2.25	7.6641	1.2159	7.4853	25	12.095	0.43629	11.801
2.5	7.8211	1.1504	7.6372	50	13.66	0.35015	13.336
2.75	7.9662	1.0953	7.7777	75	14.625	0.31149	14.285
3	8.1012	1.0481	7.9084	100	15.33	0.28802	14.979

Приведенные на рис. 4 зависимости $n(\theta)$ получены расчетным путем, поэтому представлялось интересным сравнить значения n_{lin} , оцененные по экспериментальным кривым $X(t)$ (см. рис. 1,а), со значениями $\langle n \rangle$, рассчитанными для значений Z , полученных подгонкой. Сравнительный анализ, результаты которого приведены в табл. 1 и на рис. 5, показал, что значения n_{lin} и $\langle n \rangle$ близки по величине.

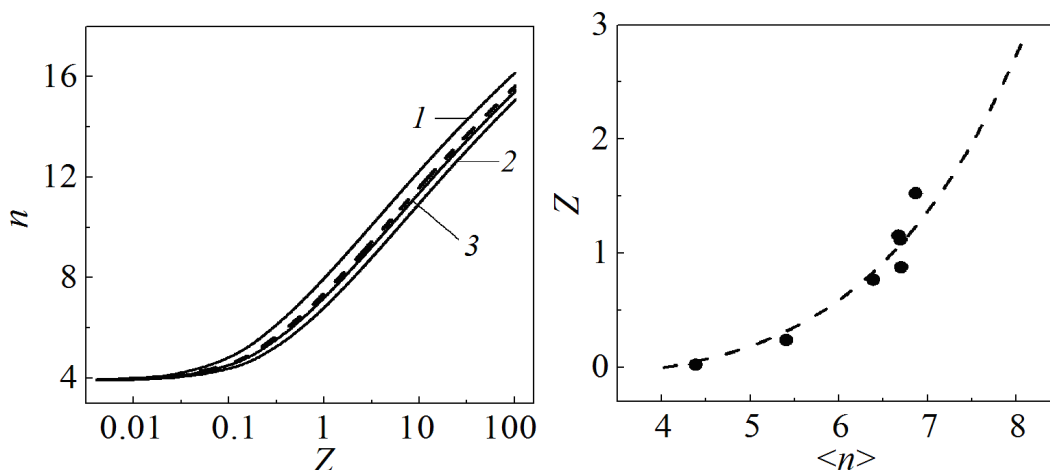


Рис. 4. Расчетные зависимости показателей Аврами n от параметра нестационарности Z в различные моменты времени: 1 – $\theta_{0.1}$, 2 – $\theta_{0.9}$, 3 – θ_x ; штриховой линией показаны значения $\langle n \rangle$

Рис. 5. Расчетная зависимость параметра Z от $\langle n \rangle$ (штриховая линия), построенная по данным табл. 1. Точками показаны значения Z , оцененные по наклонам n_{lin}

Установленные корреляции между параметрами Z и n_{lin} (рис. 5) и между θ_x и Z (см. рис. 2) позволяют оценить времена τ_{ns} и τ_c без процедуры подгонки, используя две характеристики экспериментальных кинетических кривых $X(t)$ – показатель Аврами n_{lin} и время, соответствующее максимуму скорости превращения t_x . Для удобства проведения такого рода оценок представлены на рис. 2 и 6 расчетные кривые были протабулированы (см. табл. 2) с переменным шагом по параметру Z . Оцененные по значениям n_{lin} величины параметра Z , а также характеристических времен нестационарности $\tau_{\text{ns}}^{\text{est}}$ и кристаллизации τ_c^{est} отличались от соответствующих значений, полученных подгонкой кинетических кривых τ^{fit} [17] (см. рис. 5, табл. 1). Но, как можно видеть из рис. 6, различия между значениями, полученными различными методами, существенно меньше для кинетических кривых с $n > 6$.

Это означает, что предложенная в настоящей работе упрощенная методика оценки параметров, определяющих термическую устойчивость τ_c и характер процесса зарождения τ_{ns} , корректна для процессов формирования кристаллов, скорость зарождения которых значительно ниже стационарной. С другой стороны, оценки, проведенные в работе, показали, что влияние не-

стационарного характера зарождения на кинетику кристаллизации может быть проигнорировано для $Z \leq 0.1$ ($n \leq 4.6$), поскольку в этом случае скорость зарождения достигает стационарного значения при доле превращенного объема ($X \sim 0.01$), соответствующей времени начала кристаллизации.

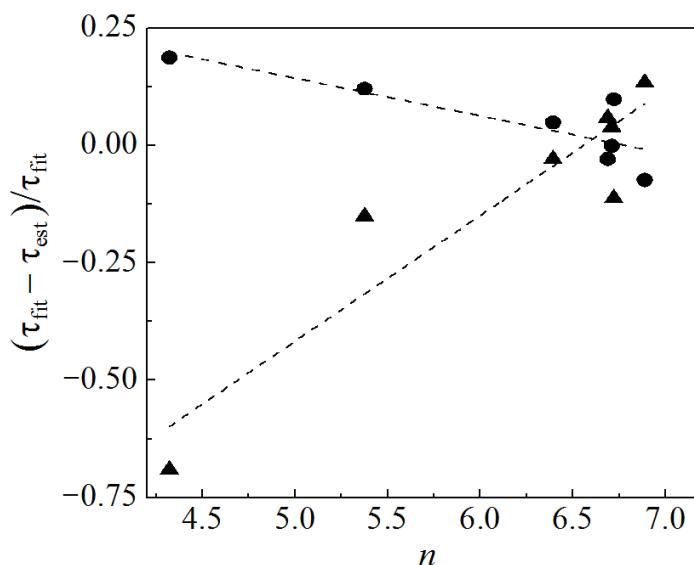


Рис. 6. Относительная разность между характеристическими временами нестационарности τ_{ns} (▲) и кристаллизации τ_c (●), определенными путем подгонки экспериментальных кинетических кривых (fit) [17] и оцененными по значениям показателя Аврамы и времени t_x , соответствующего максимуму скорости кристаллизации (est). Штриховые линии проведены для лучшей визуализации

В заключение отметим, что результаты анализа закономерностей нестационарного характера скорости зарождения кристаллов, проведенного на примере металлического стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, носят универсальный характер и непосредственно применимы к широкому кругу металлических стекол, рост кристаллов в которых контролируется диффузией на межфазной границе (полиморфный и эвтектический рост). Для анализа процесса первичной кристаллизации, включающей диффузионно-контролируемый рост кристаллов, необходима разработка более сложной модели, учитывающей не только возможное увеличение скорости зарождения, но и торможение процессов зарождения и роста кристаллов, обусловленное изменением состава матричной фазы.

Выводы

В рамках аналитической модели, описывающей кинетику изотермической кристаллизации стекла по механизму зарождения и роста, контролируемого диффузией на межфазной границе, рассчитаны зависимости между параметрами, характеризующими степень отклонения скорости зарождения от стационарного значения (показателем Аврамы n , параметром $Z = \tau_{ns} / \tau_c$ и безразмерным временем процесса $\theta = t / \tau_{ns}$).

Проведены расчеты значений локальных (на начальной и конечной стадиях превращения, а также в момент времени θ_x , соответствующий максимуму скорости кристаллизации) и среднего показателей Аврами и установлено, что все они являются возрастающими функциями параметра Z . При этом значения среднего показателя Аврами $\langle n \rangle$ и $n(\theta_x)$ оказались близки.

Для серии экспериментальных кинетических кривых изотермической кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в диапазоне температур 617–662 К определены средние значения показателя Аврами n_{lin} и времен t_x , соответствующих максимуму скорости превращения. Установлено, что при повышении температуры отжига они снижаются соответственно от 6.93 до 4.36 и от 14730 до 94 с.

С использованием рассчитанных в работе связей между параметрами n и Z по экспериментальным значениям n_{lin} и t_x были определены величины параметра Z и характеристических времен нестационарности и кристаллизации. Установлено, что отличия значений характеристических времен от значений, полученных подгонкой кинетических кривых, уменьшаются при увеличении степени нестационарности скорости зарождения и для кривых $X(t)$ с $n \geq 6$ лежат в пределах 1–6%. Это позволяет использовать предложенный в работе подход для количественных оценок скоростей зарождения и роста.

1. Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, J. Appl. Phys. **64**, 6044 (1988).
2. H. Chen, Y. He, G.J. Shiflet, S.J. Poon, Scr. Met. Mater. **25**, 1421 (1991).
3. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, Ч. 1, Мир, Москва (1978).
4. В.П. Скрипов, В.П. Коверда, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, Наука, Москва (1984).
5. K.F. Kelton, Solid State Physics: Advances in Research and Applications **45**, 75 (1991).
6. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. матем. **1**, 355 (1937).
7. W.A. Johnson, R.F. Mehl, Trans. Am. Inst. Min. Metall. **135**, 416 (1939).
8. M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
9. С.В. Васильев, В.И. Ткач, Е.А. Свиридова, А.И. Лимановский, Т.В. Цветков, ФТВД **27**, № 1, 63 (2017).
10. У. Кестер, У. Герольд, в кн.: Металлические стекла, Г.-И. Гюнтеродт, Г. Бек (ред.), Мир, Москва (1983), с. 323.
11. A.L. Greer, Acta Metall. **30**, 171 (1982).
12. D.G. Morris, Acta Metall. **29**, 1213 (1981).
13. C.V. Thompson, A.L. Greer, F. Spaepen, Acta Metall. **31**, 1883 (1983).
14. P.F. James, Phys. Chem. Glasses **15**, 95 (1974).
15. E. Coleman, Mater. Sci. Eng. **23**, 161 (1976).
16. D. Kashchiev, Surface Sci. **14**, 209 (1969).
17. S.V. Vasiliev, V.I. Tkatch, A.S. Aronin, O.V. Kovalenko, S.G. Rassolov, J. Alloys Compounds **744**, 141 (2018).

S.V. Vasiliev, V.I. Parfeniy, T.V. Tsvetkov, V.I. Tkatch

RELATION BETWEEN THE CHARACTERISTICS OF TRANSIENT BEHAVIOR OF THE CRYSTAL NUCLEATION IN METAL GLASSES

The approaches for calculated estimations of the Avrami exponent n and the ratio of the characteristic time of transiency and crystallization, Z , have been developed. The ratio characterizes the deviation of the crystal nucleation from a stationary mode in the glasses where crystallization is controlled by diffusion at the interface. As a result, the numerical relationship between n and Z has been established. The characteristic times of transiency and crystallization were estimated from the experimentally determined values of the Avrami exponent in the well-known $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metallic glass. It has been found that the proposed new simplified method for evaluation of the characteristic time is applicable for analysis of the kinetic curves for crystallization characterized by a relatively high degree of non-stationarity ($n \geq 6$).

Keywords: glass crystallization, transient nucleation, Avrami exponent, parameter Z , characteristic time of transiency and crystallization

Fig. 1. Time dependence of the fraction of the crystallized volume $X(t)$ in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metal glass (*a*) at varied temperature T , K (*1* – 617, *2* – 633, *3* – 649, *4* – 662) K (*4*) and representation of the time dependence in Avrami coordinates (*b*). Dashed line is approximation of the $X(t)$ curves within the frameworks of KDMA model; the values of the curve slope n_{lin} are listed in Table 1

Fig. 2. Dimensionless time that characterizes crystallization kinetics vs Z : numbers *1*, *2* and *3* mark time $\theta_{0.1}$, θ_x and $\theta_{0.9}$, respectively; points mark the values of θ_x derived from experimental curves $X(t)$

Fig. 3. Local values of Avrami exponent calculated by equation (6) with respect to the dimensionless time

Fig. 4. Calculated Avrami exponent n vs parameter of transiency Z at varied time: *1* – $\theta_{0.1}$, *2* – $\theta_{0.9}$, *3* – θ_x ; the dashed line marks the values of $\langle n \rangle$

Fig. 5. Calculated dependence of Z on $\langle n \rangle$ (dashed line) plotted by the data of Table 1. The values of Z estimated by slopes n_{lin} are marked with dots

Fig. 6. Relative difference of the characteristic time of transiency τ_{ns} (\blacktriangle) and the time of crystallization τ_c (\bullet) derived by fitting of the experimental kinetic curves (fit) [17] and estimated by Avrami exponents and time t_x associated with the maximum crystallization rate (est). Dashed lines are drawn for better visualization

PACS: 66.30.-h, 75.47.Ln, 81.65.Mq, 68.55.Ln, 75.47.Gk

Ю.М. Николаенко, В.В. Бурховецкий, А.С. Корнеевец,
Н.Б. Эфрос, И.Ю. Решидова

О ТОЧНОСТИ ОЦЕНКИ ТОЛЩИНЫ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ ПО SEM-ИЗОБРАЖЕНИЮ ПОПЕРЕЧНОГО СКОЛА ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

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

Статья поступила в редакцию 12 ноября 2018 года

С использованием серии тонких эпитаксиальных пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSMO), изготовленных магнетронным методом, изучены особенности и недостатки метода контроля толщины пленок по изображению поперечного скола пленочных структур, полученного с помощью электронного микроскопа JSM-6490 LV. Установлено, что достаточно высокое пространственное разрешение изображений не позволяет реализовать приемлемую точность контроля толщины по причине отсутствия резкого контраста между изображениями участков пленки и подложки. Показано, что для контроля наноразмерных толщин пленок более перспективным является разрабатываемый нами косвенный метод, основанный на анализе данных по относительному содержанию катионного состава материала пленки в пленочной структуре.

Ключевые слова: эпитаксиальные пленки, легированные манганиты, сканирующий электронный микроскоп, гравиметрический метод, энергодисперсионный спектрометр, наноразмерная толщина

Известно, что толщина пленок является одним из ключевых параметров для количественных характеристик физических явлений в пленочных структурах, включая характеристики электронного и диффузионного транспорта, оптических, тепловых и магнитных эффектов. К прямым методам мы относим метод контроля толщины по SEM-изображению поперечного скола пленочных структур [1], причем, исходя из пространственного разрешения электронного микроскопа JSM-6490 LV фирмы JEOL (< 10 nm), точность измерений должна быть достаточно высокой. Однако на практике успешно реализовать эту возможность не всегда удастся. В настоящей работе мы описываем особенности и недостатки данного метода.

Как было описано нами ранее в работе [1], на SEM-изображениях поперечного скола пленочной структуры (рис. 1,а, [1]) и поверхности пленочной структуры с механическим повреждением пленки (рис. 1,б) положение интерфейса визуально можно определить по контрасту участков изображения светлое/темное. В то же время ясно, что SEM-изображение, полученное в

режиме вторичных электронов, не обеспечивает контраста, связанного с атомным составом или структурой материалов пленки и подложки, а в основном характеризует пространственный рельеф изучаемой поверхности. Можно предположить, что при существенном различии механических свойств материалов пленки и подложки рельеф будет иметь особенность на интерфейсе пленка–подложка, по положению которого можно определить толщину пленки, поскольку положение внешней поверхности пленочной структуры контролируется хорошо.

Для проверки реализуемости такой возможности методом магнетронного распыления мишени мы изготовили серию LSMO-пленок на монокристаллических подложках NdGaO_3 с разным временем экспозиции. Режим нанесения пленок соответствовал эпитаксиальному росту пленочных слоев [2,3], т.е. температуру подложки поддерживали на уровне 600°C , а мощность питания магнетрона была равна 30 W. Размер подложек примерно равен $11 \times 5 \times 1$ mm. Пленку наносили через маску с таким расчетом, чтобы материал пленки не

попадал на боковые поверхности подложки, что необходимо для предотвращения дополнительной ошибки при оценке толщины пленки гравиметрическим методом. Кроме этого, предварительно в подложках с тыльной стороны были сделаны тонкие пропилы (примерно на половину ее толщины) с целью обеспечить максимально ровный скол пленочной структуры. Механический разлом пленочных структур осуществляли при температуре жидкого азота.

На рис. 1 приведен результат измерений толщины пленок двумя методами – гравиметрическим и по изображению поперечного скола пленочной структуры. Для получения четкого SEM-изображения торец пленочной структуры покрывали тонким слоем графита, который предотвращал скопление заряда на участке диэлектрической подложки при облучении ее электронным пучком.

Гравиметрические измерения проводили с помощью весов с цифровым дисплеем «Ohaus Analytical plus» (Швейцария), позволяющих контролировать пять знаков (10^{-5} g). Как видим, точность измерений толщины гравиметрическим методом невелика – при указанном выше размере пленок она составляет примерно ± 40 nm. Тем не менее отклонение данных измерения толщины прямым методом (казалось бы, значительно более точным) существенно превышает погрешность при времени экспозиции $t = 120$ min и нахо-

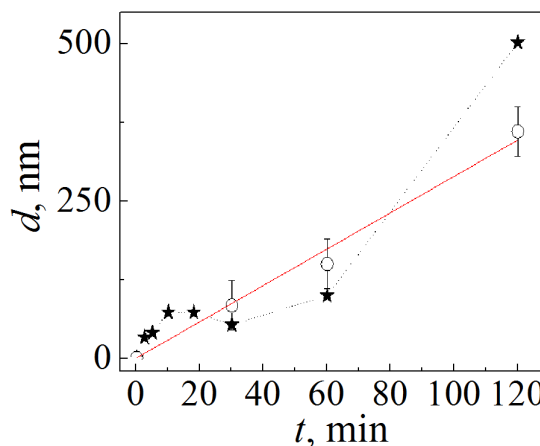


Рис. 1. Результат измерений толщины пленок гравиметрическим методом (○) и по изображению поперечного скола пленочной структуры (★)

дится на пределе отклонения при $t = 60$ и 30 min. При относительно малых ($t < 30$ min) промежутках времени нанесения пленок данные по оценке их толщины изменяются нелинейно и немонотонно, что свидетельствует либо о нестабильной скорости роста толщины при магнетронном распылении мишени, либо об ошибочном определении положения интерфейса на SEM-изображении пленочной структуры.

Следует отметить, что керамическая мишень $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ механически достаточно прочная и при соблюдении стабильных условий распыления мишени резких и значительных изменений скорости роста пленки ранее нами не наблюдалось. Тем не менее в данном случае необходима дополнительная проверка, которую мы осуществили с помощью косвенных характеристик для контроля толщины пленок.

Изменения относительного состава катионов пленки и подложки для пленочных структур с различным временем экспозиции показаны на рис. 2. Измерения проведены с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350, входящего в состав электронного микроскопа JSM-6490 LV. В случае пленочных структур, представляющих собой нанотолстину пленку на относительно толстой подложке, спектрометр дает информацию об элементном составе и пленки, и подложки. В цифровом отчете спектрометра суммарное содержание атомов нормируется на 100%. В результате при измерении атомного состава структур с пленками разной толщины соотношение концентраций атомов пленки и подложки изменяется. Этот факт отмечался нами ранее [1].

Как видно на рис. 2, относительное содержание катионного состава пленки линейно растет с увеличением времени экспозиции (времени роста пленки) при линейном убывании содержания катионов подложки. Это можно считать надежным свидетельством постоянства скорости роста пленки во время их нанесения.

Таким образом, следует заключить, что немонотонность зависимости $d(t)$ на рис. 1 и разброс данных измерения толщины пленки прямым методом вызваны неточностью определения положения интерфейса пленка–подложка на SEM-изображении торца пленочной структуры. Иными словами, несмотря на достаточно высокое разрешение SEM-изображения точность контроля оказывается низкой.

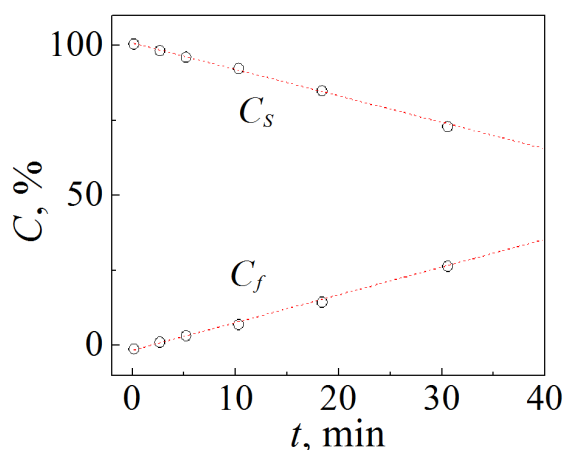


Рис. 2. Изменения суммарного катионного состава элементов пленки C_f и подложки C_s в зависимости от времени нанесения пленок магнетронным методом

Возникает вопрос, можно ли повысить точность контроля толщины пленки прямым методом? Поскольку получаемое SEM-изображение содержит информацию в основном о рельефе изучаемой поверхности, следует обратить внимание на механическую, химическую или комбинированную полировку боковой поверхности пленочной структуры, хотя в случае эпитаксиальной пленки гарантировать успех нельзя. В нашем случае эпитаксиальные пленки имеют близкую кристаллическую структуру и, по-видимому, не сильно различающиеся механические характеристики. Поэтому сделать скол пленочной структуры, на котором бы четко проявлялся интерфейс, не удастся. Можно попытаться использовать различие проводимости пленки и подложки. Действительно, на рис. 1,б работы [1] наблюдается сильный контраст пленки и подложки. Если он действительно отражает не только разную ориентацию поверхностей (горизонтальную и вертикальную по отношению к поверхности пленки), но и разную проводимость пленки и подложки, то эту возможность следует использовать, причем проводимость пленки можно дополнительно увеличить за счет повышения кислородного содержания LSMO-пленки [4.5].

Отметим, что контроль различия атомного состава на боковой поверхности пленочной структуры с помощью измерительных возможностей SEM не дает положительного результата. Дело в том, что область с возбужденным состоянием вещества под действием электронного пучка характеризуется микроскопическими размерами (1–5 μm шириной и до 10 μm в глубину от поверхности). Поэтому контроль состава с наноразмерным пространственным разрешением невозможен.

Таким образом, наиболее высокую точность контроля толщины тонких пленок можно ожидать при использовании разрабатываемого нами косвенного метода, характеризующего этот параметр по изменению относительно катионного состава элементов пленки и подложки.

1. Ю.М. Николаенко, В.В. Бурховецкий, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос, И.Ю. Решидова, А.А. Тихий, И.В. Жихарев, В.В. Фарапонов, ФТВД **27**, № 4, 116 (2017).
2. Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий, ЖТФ **80**, № 8, 115 (2010).
3. Патент Украины на полезную модель № 49697, Вакуумная установка для магнетронного распыления мишеней, Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, Опубл. 11.05.2010 г., Бюл. № 9.
4. В.Н. Варюхин, Ю.М. Николаенко, Ю.В. Медведев, А.Б. Мухин, Б.В. Беляев, В.А. Грицких, И.В. Жихарев, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчикова, А.А. Тихий, Письма в ЖТФ **35**, № 20, 19 (2009) [Technical Physics Letters **35**, 937 (2009)].
5. Yu.M. Nikolaenko, A.N. Artemov, Yu.V. Medvedev, N.B. Efros, I.V. Zhikharev, I.Yu. Reshidova, A.A. Tikhii, S.V. Kara-Murza, J. Phys. D: Appl. Phys. **49**, 375302 (2016).

Yu.M. Nikolaenko, V.V. Burkhovetskii, A.S. Korneevets, N.B. Efros, I.Yu. Reshidova

ON ACCURACY OF ESTIMATION OF THE THICKNESS OF THE
 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ EPITAXIAL FILMS BY SEM IMAGES
OF THE TRANSVERSAL CHIPPING OF FILM STRUCTURES

The features and drawbacks of the method of the film thickness control by the SEM (JSM-6490 LV) image of a transversal chipping of film structures has been investigated for the series of thin epitaxial films of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSMO) produced by magnetron sputtering. We have revealed that high spatial resolution of the SEM images is insufficient to provide acceptable accuracy of the film thickness control, because a sharp contrast at the film – substrate interface is absent. It is shown that an indirect method based on the analysis of data about the relative content of the cationic composition of the film material in the film structure, is more promising for the quantitative control of nanosized film thickness.

Keywords: epitaxial films, doped manganites, scanning electron microscope, gravimetric method, energy dispersive spectrometer, nanoscale thickness

Fig. 1. The result of the film thickness estimation by the gravimetric method (\circ) and by the SEM image of the cross-section of the structure (\star)

Fig. 2. The deposition time dependence of the total cationic content of the film C_f and the substrate C_s

PACS: 65.40.gd, 65.40.G–, 65.40.De, 65.60.+a, 65.90.+i

В.В. Шелест, Д.А. Червинский

ПРИМЕНЕНИЕ ИСЧИСЛЕНИЯ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ВНЕШНИХ ФОРМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ.
II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЙ МЕЖДУ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ НА ОСНОВЕ
ИСЧИСЛЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ

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

Статья поступила в редакцию 18 сентября 2018 года

В рамках термодинамических концепций продемонстрированы принципы и эффективность аппарата внешних дифференциальных форм. Представлены новые, нестандартные способы решения задачи по установлению связей между термодинамическими коэффициентами, характеризующими свойства среды. Показано, что используемая методология способствует углубленному пониманию сути решаемой проблемы. Продemonстрирована универсальность такого математического аппарата, как внешние дифференциальные формы. Данная методология позволяет более глубоко и с другой точки зрения взглянуть на такое понятие, как векторное пространство. Показано, что используемая математическая терминология открывает не менее широкие перспективы для решения поставленных задач, чем обычно применяемое исчисление дифференциальных форм, как в рассматриваемой физической дисциплине, так и в других областях физики.

Ключевые слова: стандартные дифференциальные формы, внешние дифференциальные формы, термодинамические потенциалы, термодинамические коэффициенты, соотношения Максвелла, метод якобианов

Введение

Исчисление внешних дифференциальных форм, созданное в начале XX в. Э. Картаном (см., напр., [1–3]), – один из наиболее фундаментальных и вместе с тем простой, мобильный в применении и плодотворный математический метод в дифференциальной геометрии и ее приложениях в физике [1–8]. Универсальность понятий и методологическая простота являются фактором, подтверждающим фундаментальность теории дифференциальных форм. Одно из направлений исчисления этой теории дифференциальных форм – внешние дифференциальные формы – в своей основе представляют собой математические конструкции не менее (если не более) фундаментального характера (прил. 1, 2), чем такие традиционные инструменты математической физики, как стандартное векторное, прямое дифференциальное, инте-

гральное исчисления, являющиеся фундаментом современного математического аппарата в теоретической физике. По мнению многих специалистов в области математики и физики [1–8], при использовании этих дифференциальных форм в фундаментальной физике геометрические образы дифференциального исчисления приобретают более глубокий смысл. Мы полностью солидарны с таким мнением.

Многие тепловые, механические, магнитные и электрические свойства веществ, имеющих моно- или поливариантную структуру, достаточно удовлетворительно описываются на языке термодинамики. Данным путем, с использованием обычного аппарата дифференциальных форм, были объяснены многие макроскопические свойства вещества. В этом контексте термодинамический подход оказался успешен как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. На данном фоне стандартного термодинамического языка широко использовалась методология пфаффовых форм [9–14] (прил. 2).

В то же время многие фундаментальные проблемы физики, включая и термодинамику, не находят должного объяснения из-за ограничений, заложенных в традиционном математическом аппарате. Нам представляется, что применение исчисления внешних дифференциальных форм позволит расширить сферу использования термодинамического языка, даст возможность по-новому взглянуть на стандартные соотношения и рассматривать их на более глубоком научном уровне.

Мотивация написания данной статьи обусловлена стремлением использовать методологию аппарата внешних дифференциальных форм для систематизации уже известных результатов и получения новых. С одной стороны, использование этой математической дисциплины, по нашему мнению, будет способствовать более глубокому восприятию такой, казалось бы, уже давно апробированной области физики, как термодинамика. С другой стороны, задачей настоящей работы является не просто применение исчисления внешних дифференциальных форм с целью установления уже достаточно известных равенств на новом математическом базисе, но и получение новым методом важных соотношений, крайне редко либо вообще не встречавшихся в литературе. Кроме того, используемая методология позволит исследователям познакомиться с широкими возможностями данной математической дисциплины, которая демонстрирует фундаментальность природы векторного анализа.

Следуя терминологии, принятой в [11,12,15–18], термодинамические производные (они же функции) будем определять как $(\partial\mathcal{N}/\partial\mu)_v$, где λ , μ , v в каждом конкретном случае соответствуют одной из переменных четырехмерного R^4 многообразия термодинамических величин (P,V,T,S) . Из последних выделяют обобщенные термодинамические силы (T,P) (интенсивные параметры) и обобщенные термодинамические координаты (V,S) (экстенсивные, или аддитивные, параметры). Подчеркнем, что термодинамические коэффициенты (выраженные через термодинамические функции) [11,12], характеризующие определенные тепловые и механические свойства вещества (газа, кон-

денсированной среды), для простых систем (идеальный газ, однокомпонентные системы) удовлетворяют соотношениям, вполне согласующимся с экспериментом. В то же время для сложных многокомпонентных систем к таким соотношениям следует относиться более критично. Однако, как показывает практика, эти соотношения позволяют верно уловить тенденции поведения сложноорганизованного (структурно и по химическому составу) вещества при изменении различных внешних и внутренних параметров. Кроме того, использование термодинамических переменных и определяемых через них производных и термодинамических коэффициентов дает возможность судить об устойчивости фазового состояния системы. Более того, связи между ними позволяют оценить кооперативный характер микро- и макроscopicки сложной системы.

Отметим, что в данной работе, как и в предыдущих [5–7], при определении термодинамических коэффициентов, характеризующих термические и механические свойства системы, мы придерживаемся терминологии, принятой в [11,12].

1. Применение внешних дифференциальных форм в термодинамике

Запишем в терминологии внешних дифференциальных форм соотношение, обобщающее первый и второй законы термодинамики в наиболее широком представлении [5–7,11–15]:

$$T\tilde{d}S = \tilde{d}U + \sum_{i=1}^n A_i \tilde{d}a_i . \quad (1)$$

Уравнение (1) является комбинацией 1-форм (прил. 1, 2) [1,2,5–7].

Соответствующие 1-формы являются внешними дифференциалами термодинамических функций (0-форм) – энтропии S , внутренней энергии U и обобщенных координат a_i . В контексте данной методологии температура T и обобщенные силы A_i также являются 0-формами (функциями от соответствующих переменных).

Проиллюстрируем применение соотношения (1) для простейшего случая, когда $A = P$ (давление), $a = V$ (объем).

Поддействуем на формулу (1) оператором внешнего дифференцирования, учитывая замкнутость функции U (т.е. $\tilde{d}^2U = 0$) [1,2,5–7], а также свойства оператора \tilde{d} и операции \wedge (прил. 1). В результате на многообразии переменных (T, S, P, V) , принадлежащих пространству R^4 , получим основное уравнение термодинамики в представлении внешних дифференциальных 2-форм:

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V . \quad (2)$$

Соотношение (2) объединяет формы, которые характеризуют упругие и тепловые свойства системы. Данное уравнение позволяет получить соотношения между термодинамическими коэффициентами, легко проверяемые в эксперименте.

В частности, применим уравнение (2) к системе, в которой за независимые переменные взяты (T, V) . Согласно стандартной схеме полагаем, что величины $P = P(T, V)$, $S = S(T, V)$ будут функциями (зависимые переменные), которые автоматически являются 0-формами. Их внешние дифференциалы (1-формы) принимают вид

$$\tilde{d}P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \tilde{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \tilde{d}V, \quad \tilde{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \tilde{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \tilde{d}V. \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2) и выполняя простые алгебраические действия, учитывая свойства операторов \tilde{d} и Λ (см. прил. 1 и [1,2,5–7]), получаем известное равенство

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (4)$$

которое в традиционной термодинамике называется соотношением Максвелла (прил. 2.1) [11–13,16]. Уравнение (4) методом якобианов (прил. 2.1) может быть сведено к равенствам

$$\begin{aligned} \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} &= 1, \\ \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} &= 1. \end{aligned} \quad (5)$$

Эти соотношения являются «взаимно обратными». В литературе иногда (например, в [12]) их называют калибровочными соотношениями. Они выполняются только в случае отличия от нуля правой и левой частей в (4). В прил. 2.1 показано, что вид калибровочного соотношения (5) зависит от того, какую из частей равенства (4) мы принимаем за делимое, а какую – за делитель, т.е. от направления перехода от одних переменных к другим.

В принципе, число комбинаций независимых переменных из рассматриваемого пространства R^4 равно шести: (T, S) , (T, P) , (V, S) , (V, P) , (P, S) , (T, V) . При этом четыре из них состоят из переменных, являющихся аргументами используемых в термодинамике характеристических функций (потенциалов): внутренней энергии, энтальпии, свободной энергии Гельмгольца, потенциала Гиббса (прил. 2.1) [11,12]. Вследствие такого выбора переменных конечным результатом наших вычислений будут соответствующие соотношения Максвелла. Нетрудно убедиться, что все они связаны калибровочными соотношениями (5) (прил. 2.1).

В этом контексте докажем одно из соотношений (5), опираясь на 2-форму $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S$. Рассмотрим вначале переход $(T, S) \rightarrow (P, V)$. Тогда независимыми переменными будут считаться V и P , а T, S – функциями от них. Проведем вычисления:

$$\begin{aligned}\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S &= \left\{ \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \tilde{d}V + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \tilde{d}P \right\} \wedge \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \tilde{d}V + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \tilde{d}P \right\} = \\ &= \left\{ \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \right\} \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V.\end{aligned}\quad (6)$$

Сравнивая уравнения (6) и (2), видим, что якобиан перехода от переменных (T, S) к (P, V) в равновесной системе равен единице, т.е. выполняется одно из калибровочных соотношений (5).

Если теперь за независимые переменные взять (T, S) , (иными словами, рассмотреть переход $(P, V) \rightarrow (T, S)$), то, исходя из вышеуказанной методологии, следует считать функциями другие переменные: $P = P(T, S)$, $V = V(T, S)$. Опираясь на внешние дифференциалы $\tilde{d}P = (\partial P / \partial S)_T \tilde{d}S + (\partial P / \partial T)_S \tilde{d}T$, $\tilde{d}V = (\partial V / \partial S)_T \tilde{d}S + (\partial V / \partial T)_S \tilde{d}T$, после стандартных преобразований 2-формы вида $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V$ приходим к равенству

$$\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S. \quad (7)$$

Сравнивая уравнения (7) и (2), получаем одно из калибровочных соотношений (5):

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1. \quad (8)$$

Методика исчисления внешних дифференциальных форм позволяет, не прибегая к терминологии термодинамических потенциалов, рассматривать все возможные выборы пар переменных. Перебирая таким образом пары переходов от одних переменных к другим: $(P, S) \leftrightarrow (T, V)$ и т.д., приходим к соответствующим калибровочным соотношениям и связям между термодинамическими функциями (производными) и выраженными через них коэффициентами (прил. 2.2).

Для сравнения в прил. 2.1 стандартным способом с применением исчисления внутренних дифференциальных форм получены соотношения, связывающие разные термодинамические переменные.

Как пример эффективного применения внешних дифференциальных форм рассмотрим термодинамическую систему на множестве переменных (P, V, T) . Она может быть описана уравнением состояния, представленным в явном ($P = f(V, T)$) или неявном

$$F(P, V, T) = 0 \quad (9)$$

виде (в частном варианте $F(P, V, T) = P - f(V, T)$). В этом случае мы стартуем с 0-форм типа $P = P(V, T)$, $V = V(P, T)$, $T = T(P, V)$ и $F = F(P, V, T)$. Подействуем на уравнение (9) оператором внешнего дифференцирования. В левой части будем иметь 1-форму, а уравнение примет вид

$$\tilde{d}F \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{V,T} \tilde{d}P + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{P,T} \tilde{d}V + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{P,V} \tilde{d}T = 0. \quad (10)$$

Опираясь на соотношение (10) и умножив его на одну из 1-форм $\tilde{d}P$, $\tilde{d}V$, $\tilde{d}T$, можно получить соответствующие уравнения, связывающие 2-формы (прил. 2.2). Подставляя в полученные таким образом равенства внешние дифференциалы $\tilde{d}P = (\partial P / \partial V)_T \tilde{d}V + (\partial P / \partial T)_V \tilde{d}T$, $\tilde{d}V = (\partial V / \partial P)_T \tilde{d}P + (\partial V / \partial T)_P \tilde{d}T$, $\tilde{d}T = (\partial T / \partial V)_P \tilde{d}V + (\partial T / \partial P)_V \tilde{d}P$, можно определить следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial F / \partial V}{\partial F / \partial P}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{\partial F / \partial T}{\partial F / \partial V}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial F / \partial T}{\partial F / \partial P}. \quad (11)$$

Очевидно, каждая из частных производных удовлетворяет условиям типа $(\partial V / \partial T)_P = 1 / (\partial T / \partial V)_P$ и т.д. Таким образом, опираясь на вышеизложенное (см. также прил. 2), в частном случае получаем соотношение, связывающее три частные производные:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1. \quad (12)$$

Правильность соотношения (12) находит свое подтверждение и с точки зрения методологии якобианов. Так,

$$\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} = - \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} = - \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,P)} = -1.$$

Очевидно, выражение (12) связывает термодинамические коэффициенты (по терминологии [16] – термодинамические функции, характеризующие реакцию системы на внешние воздействия) $\alpha_P = (1/V)(\partial V / \partial T)_P$, $K_T = -V(\partial P / \partial V)_T$, $\beta_V = (1/P)(\partial P / \partial T)_V$, которые описывают соответственно изобарическое расширение, изотермическую упругость и изохорическое термическое изменение давления, в единую формулу

$$P \frac{\beta_V}{\alpha_P K_T} = 1, \quad (13)$$

легко проверяемую на опыте.

Методы исчисления внешних дифференциальных форм позволяют получить равенство (12) альтернативным способом. Для этого можно использовать любую из 2-форм $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V$, $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T$, $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V$. Например, распишем первую из этих форм и проведем соответствующие преобразования, последовательно расписывая дифференциалы от функций (1-форм) $\tilde{d}P(V,T)$, $\tilde{d}V(P,T)$, $\tilde{d}T(P,V)$:

$$\begin{aligned}
 \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V &= \{(\partial P / \partial V)_T \tilde{d}V + (\partial P / \partial T)_V \tilde{d}T\} \wedge \tilde{d}V = 0 + (\partial P / \partial T)_V \tilde{d}T \wedge \tilde{d}V = \\
 &= (\partial P / \partial T)_V \tilde{d}T \wedge \{(\partial V / \partial P)_T \tilde{d}P + (\partial V / \partial T)_P \tilde{d}T\} = (\partial P / \partial T)_V (\partial V / \partial P)_T \tilde{d}T \wedge \tilde{d}P + 0 = \\
 &= (\partial P / \partial T)_V (\partial V / \partial P)_T \{(\partial T / \partial P)_V \tilde{d}P + (\partial T / \partial V)_P \tilde{d}V\} \wedge \tilde{d}P = \\
 &= 0 + (\partial P / \partial T)_V (\partial V / \partial P)_T (\partial T / \partial V)_P \tilde{d}V \wedge \tilde{d}P. \quad (14)
 \end{aligned}$$

Выкладки (14) приводят к равенству, из которого очевидным образом следует отношение (12). Еще раз отметим, что полученный результат соответствует такому пути последовательного применения дифференциалов, как $\tilde{d}P \rightarrow \tilde{d}V \rightarrow \tilde{d}T$.

Если использовать путь $\tilde{d}P \rightarrow \tilde{d}T$, то найдем зависимость между «прямой» и «обратной» производными:

$$\begin{aligned}
 \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V &= \{(\partial P / \partial V)_T \tilde{d}V + (\partial P / \partial T)_V \tilde{d}T\} \wedge \tilde{d}V = 0 + (\partial P / \partial T)_V \tilde{d}T \wedge \tilde{d}V = \\
 &= (\partial P / \partial T)_V \{(\partial T / \partial P)_V \tilde{d}P + (\partial T / \partial V)_P \tilde{d}V\} \wedge \tilde{d}V = (\partial P / \partial T)_V (\partial T / \partial P)_V \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V + 0,
 \end{aligned}$$

откуда следует, что коэффициент при 2-форме $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V$ равен единице, или, другими словами:

$$(\partial P / \partial T)_V = \frac{1}{(\partial T / \partial P)_V}.$$

Напомним, что в процессе преобразований мы учитывали свойства операции \wedge , а именно: $\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y = -\tilde{d}y \wedge \tilde{d}x$, $\tilde{d}x \wedge \tilde{d}x = 0$. Кроме того, заметим, что соотношение (12) выводится и из остальных вышеприведенных 2-форм.

Равенства, подобные (12), можно получить и из 2-форм, заданных на других многообразиях переменных (S, P, T) , (S, P, V) , (S, V, T) , выделенных из четырехмерного пространства (S, T, P, V) . Например, рассмотрим многообразие (S, P, T) . Для такого изохорического ($V = \text{const}$) случая положим $S = S(P, T)$, $P = P(S, T)$, $T = T(P, S)$. Затем определяем внешние дифференциалы $\tilde{d}S$, $\tilde{d}P$, $\tilde{d}T$. Наконец, отталкиваясь от какой-либо из форм $\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P$, $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T$, $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S$, при выкладках типа (14) получим соответствующие соотношения для термодинамических коэффициентов (термодинамических производных). Например, если рассмотреть квадратичную форму $\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P$, то, следуя коротким путем ($\tilde{d}P \rightarrow \tilde{d}T$ или $\tilde{d}S \rightarrow \tilde{d}T$), будем иметь упомянутые выше связи между двумя производными:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = 1, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = 1. \quad (15)$$

Если мы выберем путь $\tilde{d}P \rightarrow \tilde{d}S \rightarrow \tilde{d}T$ или $\tilde{d}S \rightarrow \tilde{d}P \rightarrow \tilde{d}T$, то в результате преобразований получим связь между тремя производными:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = -1. \quad (16)$$

Равенство (16) доказывается элементарно методом якобианов, как это продемонстрировано выше для доказательства соотношения (14).

Представим соотношение (16) в терминологии термодинамических коэффициентов. Для этого вначале запишем первую из производных в форме якобиана $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)}$ и преобразуем его к виду

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, T)} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha_P,$$

где в процессе преобразований использовано калибровочное соотношение. Таким образом, выражение (16), связывающее соответствующие термодинамические коэффициенты, может быть переписано следующим образом:

$$TVP \frac{\alpha_P \beta_S}{C_P} = -1. \quad (17)$$

Здесь $\beta_S = -(1/P)(\partial P / \partial T)_S$ – адиабатический термический коэффициент давления, $C_P = T(\partial S / \partial T)_P$ – теплоемкость изобарического процесса.

В прил. 2 в общей форме продемонстрированы все варианты получения связей между термодинамическими производными. В частности, описаны изобарические ($P = \text{const}$) и изотермические ($T = \text{const}$) связи между производными типа (16) и соответствующими таким процессам коэффициентами. Иными словами, найдены соотношения между термодинамическими производными на многообразиях (T, S, V) и (P, S, V) .

В частности, для многообразия (T, S, V) получена связь между производными типа

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -1, \quad (18)$$

которая в терминах термодинамических коэффициентов имеет вид

$$TVP \frac{\alpha_S \beta_V}{C_V} = 1. \quad (19)$$

Здесь присутствуют адиабатический коэффициент «расширения» $\alpha_S = (1/V)(\partial V / \partial T)_S$ и изохорическая теплоемкость $C_V = T(\partial S / \partial T)_V$.

Аналогично для выделенного многообразия (P, S, V) получено следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -1. \quad (20)$$

Иначе его можно записать через термодинамические коэффициенты в виде

$$P \frac{\beta_S}{\alpha_S K_S} = -1. \quad (21)$$

Нетрудно показать, что соответствующая комбинация, составленная из соотношений (13), (17), (19) и (21), позволяет установить важные связи между термодинамическими коэффициентами, как то:

$$\frac{\beta_V K_S}{\beta_S K_T} = \frac{\beta_V C_P}{\beta_S C_V} = -\frac{\alpha_P}{\alpha_S}. \quad (22)$$

Соотношение (22) является в термодинамике более общим, чем встречающееся в литературе (например, в [11,15,16]), а именно

$$\frac{K_S}{K_T} = \frac{C_P}{C_V} \quad (23)$$

(в [15] оно называется соотношением Реша).

В прил. 2 в дополнение к вышеизложенному продемонстрирован широкий спектр возможностей применения исчислений как внутренних, так и внешних дифференциальных форм. Это позволило сравнить эффективность обоих методов.

2. Обсуждение

В работе продемонстрированы возможности прямого и внешнего дифференциальных исчислений применительно к термодинамике. Простота последнего показана весьма наглядно на соответствующих примерах. Также она подтверждается более известным методом якобианов [11–17].

В частности, докажем этим методом соотношения (22), исходя непосредственно из определений термодинамических коэффициентов. Преобразуем дробь

$$\frac{\alpha_P}{\alpha_S} = \frac{(\partial V / \partial T)_P}{(\partial V / \partial T)_S} = \frac{\partial(V, P) / \partial(T, P)}{\partial(V, S) / \partial(T, S)} = \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, P)} = \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \bigg/ \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T. \quad (24)$$

Представим числитель в (24) в виде якобиана и преобразуем его:

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = TP \frac{\beta_V}{C_V}. \quad (25)$$

Рассмотрим теперь знаменатель в (24):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T = \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} = \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, P)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, T)} = - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \bigg/ \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = -TP \frac{\beta_S}{C_P}. \quad (26)$$

Таким образом, опираясь на соотношения (25) и (26), из выражения (24) получаем искомую связь:

$$\frac{\alpha_P}{\alpha_S} = - \frac{\beta_V C_P}{\beta_S C_V}. \quad (27)$$

Правую часть в (27) можно представить в виде левой части формулы (22). Докажем это, рассмотрев дробь

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\partial(S,P)/\partial(T,P)}{\partial(S,V)/\partial(T,V)} = \frac{\partial(S,P)}{\partial(S,V)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} = \frac{(\partial P/\partial V)_S}{(\partial P/\partial V)_T} = \frac{K_S}{K_T}. \quad (28)$$

В прил. 2 выбран несколько иной путь доказательства выражения (22), основанный на прямом вычислении коэффициентов α_P и α_S исходя из их определения с использованием метода якобианов.

Отметим важную особенность термодинамических коэффициентов расширения/сжатия. При всех прочих равных условиях изобарический коэффициент теплового расширения $\alpha_P > 0$, тогда как аналогичный адиабатический коэффициент $\alpha_S < 0$.

3. Замечания

Отметим, что соотношения (4) и (5) в определенной мере эквивалентны. В этом контексте важно подчеркнуть, что из (4) следует (5) только при условии, что каждая из производных в (4) отлична от нуля. Равенство нулю данных производных отвечает особым точкам системы, которым могут соответствовать определенные аномальные свойства. В частности, для воды калибровочное соотношение не выполняется [12] в силу известного факта расширения ее при замерзании (т.е. коэффициент расширения переходит через нуль).

Также отметим, что калибровочное соотношение (5) говорит о существовании в системе равновесного состояния. Нарушение этого соотношения, как было отмечено выше, указывает на особые свойства системы, включая экстремальные. Последнее возникает, если правая или левая часть уравнения (4) равна нулю. При этом фазовое состояние системы зависит от степени стремления к нулю соответствующих термодинамических производных в зависимости от термодинамических переменных (как правило, температуры). Именно такой подход, по нашему мнению, может быть положен в основу классификации фазовых состояний системы и переходов между ними.

Возможна ситуация, когда скорости стремления к нулю соответствующих производных одинаковы. Также может быть, что данные скорости различны. Если одна из производных равна нулю, а другая – нет, то это еще один вариант. Определение типа фазового перехода зависит от поведения термодинамических производных по переменным (T, S, P, V) . Наиболее информативными в таком плане являются калорические функции C_P и C_V . В этом аспекте подобный подход, по нашему мнению, открывает широкие возможности исследования аномальных свойств системы (включая такие экстремальные, как фазовые переходы) посредством изучения условий устойчивости термодинамического равновесия на основе матрицы термодинамического равновесия и ее детерминанта [11,13].

Особо интересным является применение простых термодинамических соотношений к сложноструктурированным, высокомолекулярным многоком-

понентным системам. В них наблюдается взаимодействие электронных и фононных подсистем, обусловленных неадиабатичностью и ангармонизмом. Однако в среднем можно говорить о поведении вещества на языке макроскопики, которая позволяет оперировать, например, такими опытными данными, как теплоемкость. Последняя с точки зрения термодинамики обычно рассматривается как аддитивная величина. В то же время в общем случае фононная составляющая сама по себе содержит вклады от всех степеней свободы, характеризующих состояние системы.

Для сложной системы характерна конкуренция различного рода сил, которая приводит к вышеуказанному перемешиванию. Поэтому для оценки сложных систем с точки зрения термодинамики стоит вопрос о правильной иерархии вкладов в теплоемкость электронной и фононной подсистем. В данном контексте простые системы (идеальный газ, монокристаллы, бинарные соединения) являются эталонными, и на знания о них можно опираться при изучении других структур. В применении к таким системам внешние дифференциальные формы наиболее наглядны. В особенности это проявляется для плоского (двумерного) случая при осуществлении замены переменных $(x, y) \rightarrow (u, v)$. При этом одна дифференциальная форма $f \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y$ переходит в другую посредством якобиана:

$$f \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y = f \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} \tilde{d}u \wedge \tilde{d}v.$$

Введенный Э. Картаном алгоритм внешнего умножения внешних дифференциальных форм позволяет (с использованием антикоммутативности этой операции) проводить замену переменных с помощью простых алгебраических операций. Другими словами, для плоского пространства выполняется соотношение $\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y = -\tilde{d}y \wedge \tilde{d}x$. При этом для внешнего умножения соблюдаются общие правила раскрытия скобок. Согласно вышеизложенному формальное внешнее умножение двух дифференциалов приводит к корректному правилу замены переменных:

$$\begin{aligned} \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y &= \left[\left(\frac{\partial x}{\partial u} \right)_v \tilde{d}u + \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_u \tilde{d}v \right] \wedge \left[\left(\frac{\partial y}{\partial u} \right)_v \tilde{d}u + \left(\frac{\partial y}{\partial v} \right)_u \tilde{d}v \right] = \\ &= \left[\left(\frac{\partial x}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial y}{\partial v} \right)_u - \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u} \right)_v \right] \tilde{d}u \wedge \tilde{d}v = \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} \tilde{d}u \wedge \tilde{d}v. \end{aligned} \quad (29)$$

В этом контексте переход от одних переменных к другим приобретает «зеркальность», когда $\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y$.

Отметим еще одну особенность внешних дифференциальных форм. По формальным признакам внутренние и внешние 1-формы не отличаются. В то же время произведение 1-форм в данных двух случаях аналогично скалярному и векторному умножению соответственно [19]. К этому следует до-

бавить, что аналогом используемых операций для 2-форм является косое умножение векторов на плоскости [19].

Согласно вышеизложенному переход от одних переменных к другим $(u, v) \leftrightarrow (x, y)$, осуществляемый на плоскости, с точки зрения прямого дифференциального исчисления описывается при помощи якобианов: $du dv = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} dx dy$ или $dx dy = \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} du dv$. Поэтому такая операция в исчислении внешних дифференциальных форм кажется эквивалентной. Однако с позиции внешнего дифференциального исчисления мы работаем с ориентированной площадкой [1,2,19]. Эта ориентация в скрытом виде содержится в антикоммутационных соотношениях и приобретает особое значение при интегрировании по контуру.

Подчеркнем, что из многообразия термодинамических переменных (T, S, P, V) можно составить 12 термодинамических производных (или образуемых из них термодинамических коэффициентов), среди которых только три являются независимыми. Поэтому оптимальный путь экспериментальной проверки полученных соотношений заключается прежде всего в выборе наиболее пригодной для этого тройки переменных (например, C_P, K_T, β_V).

Выводы

Дано наглядное представление о формализме исчисления внешних дифференциальных форм [1–6]. Исходной точкой изложения выбрана методология стандартных дифференциальных форм, применяемых в термодинамике. В процессе рассуждений показаны математическая простота обращения с прямыми и внешними формами, а также эффективность получения физических результатов при помощи последних.

Продемонстрированная в работе простота и универсальность аппарата внешних дифференциальных форм, позволившая нетривиальным способом получить как уже известные, так и нигде ранее не встречавшиеся результаты, по нашему мнению, открывает новые широкие возможности для столь же фундаментального подхода при решении важных проблем физики конденсированной среды.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Основные положения исчисления внешних дифференциальных форм

Внешней дифференциальной формой степени p в n -мерном пространстве переменных $(p \leq n)$ называют знакопеременную функцию $\tilde{\omega}(x, \tilde{dx}) \equiv \omega(x, \tilde{dx}^1, \dots, \tilde{dx}^p)$ вида

$$\tilde{\omega}(x, \tilde{dx}) = \sum_{i_1 < \dots < i_p} \omega_{i_1 \dots i_p}(x) \tilde{dx}^{i_1} \wedge \dots \wedge \tilde{dx}^{i_p},$$

где векторы-строки $x = (x^1, x^2, \dots, x^n) \in R^n$, \tilde{dx}^i , $i = 1, \dots, p$ есть n -мерные векторы, компоненты которых являются внешними дифференциалами.

Простейшие примеры дифференциальных форм

Дифференциальная форма нулевой степени ($p = 0$), или 0-форма, – это любая функция

$$\tilde{\omega}(x, \tilde{dx}) = \tilde{\omega}(x) \quad (n - \text{любое}).$$

Дифференциальная форма первой степени ($p = 1$), или 1-форма, имеет вид

$$\tilde{\omega}(x, \tilde{dx}) = \sum_{j=1}^n \omega_j(x) \tilde{dx}_j.$$

Дифференциальная форма второй степени ($p = 2$), или 2-форма, имеет вид

$$\tilde{\omega}(x, \tilde{dx}) = \tilde{\omega}(x, \tilde{dx}_1, \tilde{dx}_2) = \sum_{i < k} \omega_{ik}(x) \tilde{dx}_i \wedge \tilde{dx}_k.$$

Свойства символов \tilde{d} и Λ

Для форм $\tilde{\varphi}(p)$ и $\tilde{\psi}(q)$ степеней p и q выполняются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi} \Lambda \tilde{\psi} &= (-1)^{pq} \tilde{\psi} \Lambda \tilde{\varphi}, \quad \tilde{d}(\tilde{\varphi} + \tilde{\psi}) = \tilde{d}\tilde{\varphi} + \tilde{d}\tilde{\psi}, \\ \tilde{d}(\tilde{\varphi} \Lambda \tilde{\psi}) &= \tilde{d}\tilde{\varphi} \Lambda \tilde{\psi} + (-1)^p \tilde{\varphi} \Lambda \tilde{d}\tilde{\psi}, \quad \tilde{d}(\tilde{d}\tilde{\varphi}) = 0. \end{aligned}$$

Внешний дифференциал линейной дифференциальной формы ω степени p определяется соотношением

$$\tilde{d}\omega = \sum_{i_1 \dots i_p} \tilde{d}\omega_{i_1 \dots i_p} \wedge \tilde{dx}_{i_1} \wedge \dots \wedge \tilde{dx}_{i_p},$$

где

$$\tilde{d}\omega_{i_1 \dots i_p} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial \omega_{i_1 \dots i_p}}{\partial x^k} \tilde{dx}_k.$$

Для формы нулевой степени это обычный дифференциал

$$\tilde{d}\omega(x) = \sum_{k=1}^n \frac{\partial \omega}{\partial x^k} \tilde{dx}_k.$$

Действие оператора \tilde{d} на 0-форму, определенную в R^n , превращает ее в 1-форму:

$$\tilde{d}\omega(x) = \tilde{d}f(x^1, \dots, x^n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x^i} \tilde{dx}_i.$$

Например, в пространстве R^1 (т.е. для функции одной переменной):

$$\tilde{d}\omega(x) = \tilde{d}f(x) = \frac{df}{dx} \tilde{dx}.$$

Действие оператора \tilde{d} на форму степени $p > 1$ повышает ее степень на единицу (дает форму степени $p+1$).

Применение дифференциальных форм

2.1. Некоторые примеры стандартного применения прямых дифференциальных форм в термодинамике

Рассмотрим традиционное использование дифференциальных форм на примере термодинамических потенциалов [11,16]. В зависимости от выбора независимых термодинамических переменных наиболее удобными являются следующие дифференциальные формы:

- внутренняя энергия как функция двух переменных $U = U(S, V)$ с дифференциалом $dU = TdS - PdV$;
- энтальпия $H(S, P) = U + PV$ с дифференциалом $dH = TdS + VdP$;
- свободная энергия (потенциал) Гельмгольца $F(T, V) = U - TS$ с дифференциалом $dF = -SdT - PdV$;
- потенциал Гиббса $G(T, P) = F + PV$ с дифференциалом $dG = -SdT + VdP$.

Используя данные дифференциальные формы, можно разными способами определить термодинамические переменные (обобщенные силы и координаты).

Введение термодинамических потенциалов как функций от натуральных переменных, с одной стороны, позволяет определить термодинамические переменные как первые производные от этих потенциалов. С другой стороны, на основе полноты дифференциалов данных величин (т.е. равенства их смешанных производных) оказывается возможным получить так называемые соотношения Максвелла, связывающие их вторые производные. С физической точки зрения это характеризует связь между термодинамическими коэффициентами, описывающими различные свойства системы.

Таким образом, из соответствующих дифференциалов (dU , dF , dH , dG) можно получить определения для следующих величин: температуры $T = (\partial U / \partial S)_V = (\partial H / \partial S)_P$, энтропии $S = -(\partial F / \partial T)_V = -(\partial G / \partial T)_P$, давления $P = -(\partial U / \partial V)_S = -(\partial F / \partial V)_T$ и объема $V = (\partial H / \partial P)_S = (\partial G / \partial P)_T$. Из равенства вторых производных будем иметь $\left[(\partial / \partial V)(\partial U / \partial S)_V \right]_S = \left[(\partial / \partial S)(\partial U / \partial V)_S \right]_V$, или, иначе говоря, соотношение Максвелла вида $(\partial T / \partial V)_S = -(\partial P / \partial S)_V$. Аналогично из $\left[(\partial / \partial P)(\partial H / \partial S)_P \right]_S = \left[(\partial / \partial S)(\partial H / \partial P)_S \right]_P$ получим $(\partial T / \partial P)_S = (\partial V / \partial S)_P$; из $\left[(\partial / \partial V)(\partial F / \partial T)_V \right]_T = \left[(\partial / \partial T)(\partial F / \partial V)_T \right]_V - (\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$; наконец, из $\left[(\partial / \partial P)(\partial G / \partial T)_P \right]_T = \left[(\partial / \partial T)(\partial G / \partial P)_T \right]_P - (\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$.

Методом якобианов легко показать, что все соотношения Максвелла могут быть выражены также в терминах детерминантов: $\partial(T, S) / \partial(P, V) = 1$

или $\partial(P, V) / \partial(T, S) = 1$. Эти определители (якобианы перехода от одних переменных к другим) являются взаимно обратными.

Докажем вышеприведенные калибровочные соотношения непосредственно. Так, из представления соотношений Максвелла в виде якобианов, соответствующего деления одной части равенства на другую (при условии, что делитель не равен нулю) и последующего сокращения дробей с использованием правил работы с якобианами и получаем вышеуказанное соотношение. Таким образом, из соотношения Максвелла, полученного при использовании дифференциала внутренней энергии, находим

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

Из этого равенства вытекают некоторые следствия. С одной стороны, если делителем выступает правая часть исходного равенства, то будем иметь

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, V)} = 1 \text{ или } \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1.$$

С другой стороны, если делителем выступает левая часть, то

$$1 = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \text{ или } \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1.$$

Аналогично преобразуем соотношение Максвелла, найденное из дифференциала энтальпии: $\partial(T, S) / \partial(P, S) = \partial(V, P) / \partial(S, P)$. Очевидно, если делителем считаем правую часть, то получаем калибровочное соотношение вида $\partial(T, S) / \partial(P, V) = 1$. И наоборот, если делителем выбираем левую часть, то получаем $\partial(P, V) / \partial(T, S) = 1$. Легко видеть, что соотношения Максвелла, которые следуют из дифференциалов свободной энергии Гельмгольца и энергии Гиббса, при вышеуказанных преобразованиях приведут к тем же результатам.

Опираясь на методологию якобианов, можно идти от обратного. Докажем инвариантность якобиана $\partial(T, S) / \partial(P, V)$. Для этого распишем его таким образом:

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = \frac{\partial(T, S) / \partial(T, V)}{\partial(P, V) / \partial(T, V)} = \frac{(\partial S / \partial V)_T}{(\partial P / \partial T)_V}.$$

Преобразуем числитель правой части:

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

Если подставить последнее выражение в числитель предыдущего равенства, то после сокращения соответствующих производных получим тождество.

С другой стороны, равенство производных $(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$ возможно только при выполнении вышеуказанных калибровочных соотношений.

Очевидно, для прямого дифференциального исчисления в общем случае при описании переходов от одних переменных к другим $(u, v) \leftrightarrow (x, y)$ (в частном случае термодинамики на многообразии R^4 эти переменные выбираются из множества (T, S, P, V)) будем иметь, с одной стороны,

$$dudv = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} dx dy,$$

а с другой –

$$dx dy = \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} dudv.$$

Коэффициентами преобразования в этих формулах выступают детерминанты, или якобианы, перехода. В вышеизложенном контексте можно получить найденные ранее соответствующие равенства, связывающие термодинамические производные, и вытекающие из них калибровочные соотношения. В прил. 2.2 использован альтернативный метод описания перехода от одних переменных к другим на основе исчисления внешних дифференциальных форм.

Некоторые важные термодинамические соотношения между производными можно получить, опираясь на неявную функцию, удовлетворяющую уравнению

$$F(x, y, z) = 0, \quad (2.1.1)$$

где переменные x, y, z выбираются из множества (T, S, P, V) .

Дифференциал такой неявной функции

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{x,y} dz = 0. \quad (2.1.2)$$

Из уравнения (2.1.2) находим соответствующие производные:

– условно прямую

$$\left(\frac{dy}{dx} \right)_z = - \frac{\partial F / \partial x}{\partial F / \partial y};$$

– условно обратную

$$\left(\frac{dx}{dy} \right)_z = - \frac{\partial F / \partial y}{\partial F / \partial x}.$$

Аналогично определяем производные

$$\left(\frac{dz}{dx} \right)_y = - \frac{\partial F / \partial x}{\partial F / \partial z} \text{ и } \left(\frac{dx}{dz} \right)_y = - \frac{\partial F / \partial z}{\partial F / \partial x},$$

а также

$$\left(\frac{dz}{dy} \right)_x = - \frac{\partial F / \partial y}{\partial F / \partial z} \text{ и } \left(\frac{dy}{dz} \right)_x = - \frac{\partial F / \partial z}{\partial F / \partial y}.$$

Очевидные соотношения возникают, если перемножить соответствующие производные:

$$\left(\frac{dx}{dy}\right)_z \left(\frac{dy}{dz}\right)_x \left(\frac{dz}{dx}\right)_y = \left(-\frac{\partial F / \partial y}{\partial F / \partial x}\right) \left(-\frac{\partial F / \partial z}{\partial F / \partial y}\right) \left(-\frac{\partial F / \partial x}{\partial F / \partial z}\right) = -1. \quad (2.1.3)$$

Равенство (2.1.3) может быть доказано методом якобианов:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dx}{dy}\right)_z \left(\frac{dy}{dz}\right)_x \left(\frac{dz}{dx}\right)_y &= \frac{\partial(x, z)}{\partial(y, z)} \frac{\partial(y, x)}{\partial(z, x)} \frac{\partial(z, y)}{\partial(x, y)} = \\ &= \frac{\partial(x, z)}{\partial(y, z)} \left(-\frac{\partial(y, x)}{\partial(x, z)}\right) \frac{\partial(z, y)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(y, x)}{\partial(y, z)} \frac{\partial(z, y)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(y, x)}{\partial(y, z)} \frac{\partial(y, z)}{\partial(y, x)} = -1. \end{aligned}$$

В конкретных случаях, в частности, когда $F(x, y, z) = F(T, P, V) = 0$, получим результат, описанный в статье (см. формулу (12)). Соответственно при рассмотрении других переменных – (P, S, V) , (P, S, T) и (S, V, T) – получим соотношения (16)–(21), связывающие термодинамические производные, и выраженные через них термодинамические коэффициенты.

Продемонстрируем методологию якобианов для вывода важного термодинамического соотношения, выраженного дробью α_P / α_S (см. формулу (22)). Согласно определению

$$\frac{\alpha_P}{\alpha_S} = \frac{(\partial V / \partial T)_P}{(\partial V / \partial T)_S} = \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \bigg/ \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)}. \quad (2.1.4)$$

Преобразуем числитель в (2.1.4):

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

Согласно приведенному в статье доказательству выполняется следующее калибровочное соотношение: $\partial(V, P) / \partial(S, T) = 1$. Тогда изобарический коэффициент расширения может быть преобразован к виду

$$\alpha_P = \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, P)} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, P)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} = \frac{(\partial S / \partial T)_P}{(\partial P / \partial T)_S} = \frac{1}{TP} \frac{C_P}{\beta_S}. \quad (2.1.5)$$

Аналогично преобразуем знаменатель выражения (2.1.4), т.е. адиабатический коэффициент расширения:

$$\begin{aligned} \alpha_S &= \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} = \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, S)} = -\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, P)} = \\ &= -\frac{\partial(V, S)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(V, P)} = -\frac{(\partial S / \partial T)_V}{(\partial P / \partial T)_V} = -\frac{1}{TP} \frac{C_V}{\beta_V}. \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

Очевидно, разделив (2.1.5) на (2.1.6), получим требуемый результат, доказанный в статье несколько иным способом. Из (2.1.5) и (2.1.6) следует, что $\alpha_P > 0$, а $\alpha_S < 0$.

2.2. Простые примеры использования внешних дифференциальных форм в термодинамике

С точки зрения исчисления внешних дифференциальных форм (прил. 1) термодинамические переменные (T, S, P, V) , рассматриваемые либо как независимые переменные, либо как функции от остальных переменных, представляют собой 0-формы. Их внешние дифференциалы $\tilde{d}T$, $\tilde{d}S$, $\tilde{d}P$, $\tilde{d}V$ выступают уже как 1-формы. Из данного многообразия 1-форм можно образовать 12 2-форм, каждая из которых вследствие антикоммутационных соотношений тождественно равна соответствующей (например, $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S \equiv -\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T$ и т.д.). Таким образом, всего имеется 6 пар 2-форм типа $\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y$, где $x, y \in \{T, S, P, V\}$, причем $x \neq y$. Согласно принципам внешнего дифференцирования при $x = y$ имеем $\tilde{d}x \wedge \tilde{d}x \equiv 0$.

Из соответствующего набора вышеупомянутых 1-форм можно составить четыре 3-формы вида $\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y \wedge \tilde{d}z$, не равные нулю при различных $x, y, z \in \{T, S, P, V\}$. При этом в силу антикоммутативности внешнего умножения можно записать шесть тождеств:

$$\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y \wedge \tilde{d}z \equiv -\tilde{d}x \wedge \tilde{d}z \wedge \tilde{d}y \equiv -\tilde{d}y \wedge \tilde{d}x \wedge \tilde{d}z \equiv -\tilde{d}z \wedge \tilde{d}y \wedge \tilde{d}x \equiv \tilde{d}z \wedge \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y \equiv \tilde{d}y \wedge \tilde{d}z \wedge \tilde{d}x,$$

в которых знак «минус» отвечает нечетным, а знак «плюс» – четным перестановкам трех переменных. Очевидно, при совпадении двух переменных данная 3-форма обращается в нуль.

Если для рассматриваемой замкнутой системы переменных $\{x, y, z, t\} \subset R^4$ образовать 4-форму $\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y \wedge \tilde{d}z \wedge \tilde{d}t$, то она будет отлична от нуля только в случае $x \neq y \neq z \neq t$ при независимости четырех переменных.

Любая зависимость между ними приводит к равенству нулю 4-формы. Доказательство этого тривиально. Например, если $x = x(y, z, t)$, то 1-форма

$$\tilde{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_{z,t} \tilde{d}y + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_{y,t} \tilde{d}z + \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_{y,z} \tilde{d}t.$$

В этом случае 4-форма

$$\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y \wedge \tilde{d}z \wedge \tilde{d}t = \left\{ \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_{z,t} \tilde{d}y + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_{y,t} \tilde{d}z + \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_{y,z} \tilde{d}t \right\} \wedge \tilde{d}y \wedge \tilde{d}z \wedge \tilde{d}t = 0 + 0 + 0 = 0$$

как следствие выполнения соотношений $\tilde{d}x \wedge \tilde{d}x = \tilde{d}y \wedge \tilde{d}y = \tilde{d}z \wedge \tilde{d}z = \tilde{d}t \wedge \tilde{d}t = 0$.

Рассмотрим переход от одних переменных к другим (например, $(x, y) \leftrightarrow (z, t)$) на плоскости с точки зрения дифференциальных форм. Подобный переход в терминах внутренних и внешних дифференциальных форм различается только формальной записью символов. Так, для перехода

$$(x, y) \rightarrow (z, t) \text{ в одном случае имеем } dx dy = \frac{\partial(x, y)}{\partial(z, t)} dz dt, \text{ а в другом –}$$

$$\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y = \frac{\partial(x, y)}{\partial(z, t)} \tilde{d}z \wedge \tilde{d}t.$$

$$\text{Для «обратного» перехода } (z, t) \rightarrow (x, y) \text{ получим со-} \\ \text{ответственно } dz dt = \frac{\partial(z, t)}{\partial(x, y)} dx dy \text{ и } \tilde{d}z \wedge \tilde{d}t = \frac{\partial(z, t)}{\partial(x, y)} \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y.$$

Алгебра и геометрия при обоих подходах различны, но и в одном, и в другом определяющую роль играет якобиан перехода.

Исследуем более детально такой переход на языке внешних дифференциальных форм. Допустим, $t = \text{const}$, а другие переменные являются функциями $x = x(y, z)$, $y = y(x, z)$, $z = z(x, y)$. Из набора возможных 2-форм выберем форму $\tilde{dx} \wedge \tilde{dy}$. Преобразуем ее путем последовательного раскрытия внешних дифференциалов и выполнения соответствующих алгебраических действий. В зависимости от выбора пути такого преобразования могут быть получены различные следствия. Например,

$$\begin{aligned} \tilde{dx} \wedge \tilde{dy} &= \left\{ \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \tilde{dy} + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \tilde{dz} \right\} \wedge \tilde{dy} = 0 + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \tilde{dz} \wedge \tilde{dy} = \\ &= \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left\{ \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \tilde{dx} + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \tilde{dy} \right\} \wedge \tilde{dy} = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \tilde{dx} \wedge \tilde{dy} + 0. \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

Таким образом, мы имеем равенство

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = 1, \quad (2.2.2)$$

из которого вытекает связь между «прямой» и «обратной» производными:

$$\left(\partial x / \partial z \right)_y = \frac{1}{\left(\partial z / \partial x \right)_y}. \quad (2.2.3)$$

С другой стороны,

$$\begin{aligned} \tilde{dx} \wedge \tilde{dy} &= \tilde{dx} \wedge \left\{ \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \tilde{dx} + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \tilde{dz} \right\} = 0 + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \tilde{dx} \wedge \tilde{dz} = \\ &= \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \tilde{dx} \wedge \left\{ \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \tilde{dx} + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \tilde{dy} \right\} = 0 + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \tilde{dx} \wedge \tilde{dy}. \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

При таком подходе получим равенство

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = 1 \quad (2.2.5)$$

или

$$\left(\partial y / \partial z \right)_x = \frac{1}{\left(\partial z / \partial y \right)_x}. \quad (2.2.6)$$

Рассмотрим примеры применения вышеизложенного в термодинамике. Положим $t = S = \text{const}$. Тогда при $x = T$, $y = V$, $z = P$ в одном варианте получаем

$$(\partial P / \partial T)_V = \frac{1}{(\partial T / \partial P)_V}, \quad (2.2.7)$$

а в другом –

$$(\partial V / \partial T)_P = \frac{1}{(\partial T / \partial V)_P}. \quad (2.2.8)$$

Теперь рассмотрим еще два пути преобразований вышеупомянутой 2-формы. Один из них такой:

$$\begin{aligned} \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y &= \left\{ \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \tilde{d}y + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \tilde{d}z \right\} \wedge \tilde{d}y = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \tilde{d}z \wedge \tilde{d}y = \\ &= \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \tilde{d}z \wedge \left\{ \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \tilde{d}x + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \tilde{d}z \right\} = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \tilde{d}z \wedge \tilde{d}x + 0 = \\ &= \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left\{ \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \tilde{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \tilde{d}y \right\} \wedge \tilde{d}x = \\ &= 0 + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \tilde{d}y \wedge \tilde{d}x. \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

Отсюда следует соотношение

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = -1. \quad (2.2.10)$$

Если использовать вариант с разложением другого внешнего дифференциала в соответствующей 1-форме, то мы придем к такому выражению:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1. \quad (2.2.11)$$

При $x = T$, $y = V$, $z = P$ получаем следующие связи между термодинамическими производными:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -1 \text{ и } \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -1. \quad (2.2.12)$$

Очевидно, данные соотношения взаимно обратны.

Доказательство полученных равенств непосредственно следует из методологии якобианов. В частности,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x &= \frac{\partial(x, y)}{\partial(z, y)} \frac{\partial(y, z)}{\partial(x, z)} \frac{\partial(z, x)}{\partial(y, x)} = \\ &= -\frac{\partial(x, y)}{\partial(x, z)} \frac{\partial(z, x)}{\partial(y, x)} = -\frac{\partial(x, y)}{\partial(x, z)} \frac{\partial(x, z)}{\partial(x, y)} = -1. \end{aligned}$$

Рассмотрим следующий вариант существования системы при зависимостях между переменными вида $x = x(y, t)$, $y = y(z, t)$, $z = z(x, t)$ или $x = x(z, t)$, $y = y(x, t)$, $z = z(y, t)$. Тогда, исследуя любую из трех возможных 2-форм, происходящих из упомянутых 0-форм (функций) при $t = \text{const}$, с одной стороны, имеем $\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y = \left\{ \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_t \tilde{d}y + \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_y \tilde{d}t \right\} \wedge \tilde{d}y = 0 + 0 = 0$. В другом варианте преобразование данной 2-формы запишем как

$$\begin{aligned} \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y &= \left\{ \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_t \tilde{d}z + \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_z \tilde{d}t \right\} \wedge \tilde{d}y = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_t \tilde{d}z \wedge \tilde{d}y + 0 = \\ &= \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_t \left\{ \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_t \tilde{d}y + \left(\frac{\partial z}{\partial t} \right)_y \tilde{d}t \right\} \wedge \tilde{d}y = 0. \end{aligned} \quad (2.2.13)$$

Однако, если рассмотреть непосредственную зависимость $x = x(z, t)$, $y = y(x, t)$, $z = z(x, t)$, то будем иметь $\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_t \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_t \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y$, откуда очевидным образом следует соотношение $\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_t \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_t = 1$, или $(\partial x / \partial z)_t = \frac{1}{(\partial z / \partial x)_t}$.

Изучим теперь 3-форму $\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y \wedge \tilde{d}z$ при $x = x(y, t)$, $y = y(x, t)$, $z = z(y, t)$. Она будет иметь вид

$$\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y \wedge \tilde{d}z = \left\{ \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_t \tilde{d}y + \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_y \tilde{d}t \right\} \wedge \left\{ \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_t \tilde{d}x + \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)_x \tilde{d}t \right\} \wedge \left\{ \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_t \tilde{d}y + \left(\frac{\partial z}{\partial t} \right)_y \tilde{d}t \right\}.$$

Если теперь положить $t = \text{const}$, то такая 3-форма будет тождественно равна нулю:

$$\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y \wedge \tilde{d}z \equiv 0.$$

Если зависимость между переменными имеет другой вид, а именно $x = x(z, t)$, $y = y(x, t)$, $z = z(y, t)$, то путем преобразования 3-формы

$$\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y \wedge \tilde{d}z = \left\{ \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_t \tilde{d}z + \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_z \tilde{d}t \right\} \wedge \left\{ \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_t \tilde{d}x + \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)_x \tilde{d}t \right\} \wedge \left\{ \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_t \tilde{d}y + \left(\frac{\partial z}{\partial t} \right)_y \tilde{d}t \right\}$$

получим (при $t = \text{const}$) следующее соотношение:

$$\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y \wedge \tilde{d}z = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_t \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_t \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_t \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y \wedge \tilde{d}z, \quad (2.2.14)$$

из которого следует, что

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_t \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_t \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_t = 1. \quad (2.2.15)$$

Последнее равенство элементарно доказывается методом якобианов.

Соотношение (2.2.15) позволяет получить связи между термодинамическими производными. Например, если $t = S = \text{const}$, то

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_S \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_S \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_S = 1. \quad (2.2.16)$$

Переменные x, y, z соответствуют различным величинам из многообразия (P, V, T) .

Далее, если $t = T = \text{const}$, то уравнение (2.2.15) будет иметь вид

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_T \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_T = 1. \quad (2.2.17)$$

В таком случае переменные x, y, z выбираются из многообразия (S, P, V) .

При $t = P = \text{const}$ равенство (2.2.15) приобретает вид

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_P \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_P \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_P = 1, \quad (2.2.18)$$

а переменные x, y, z выбираются из многообразия (S, T, V) .

Наконец, при $t = V = \text{const}$ получим

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_V \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_V \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_V = 1, \quad (2.2.19)$$

где x, y, z соответствуют величинам (S, T, P) .

Приведем несколько примеров использования уравнений (2.2.16)–(2.2.19).

Перепишем равенство (2.2.16) в виде

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = 1. \quad (2.2.20)$$

Данное уравнение в терминологии термодинамических коэффициентов можно записать как

$$\frac{\alpha_S K_S}{\beta_S} = -P. \quad (2.2.21)$$

Аналогично соотношение (2.2.17) представляется в виде

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = 1. \quad (2.2.22)$$

Используя методологию якобианов, данное равенство можно, как и предыдущее, записать с помощью термодинамических коэффициентов:

$$\frac{\alpha_P K_T}{\beta_T} = P. \quad (2.2.23)$$

Используя соотношения (2.2.21) и (2.2.23), можно получить связь

$$\frac{\alpha_P}{\alpha_S} = - \left(\frac{K_S}{K_T} \right) \left(\frac{\beta_T}{\beta_S} \right). \quad (2.2.24)$$

Соответственно преобразуем уравнения (2.2.18) и (2.2.19). Первое из них, записанное в форме

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = 1, \quad (2.2.25)$$

можно привести к виду

$$\frac{C_P}{\beta_S \alpha_P} = -TPV. \quad (2.2.26)$$

Второе равенство вида

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 1 \quad (2.2.27)$$

можно сформулировать и таким образом:

$$\frac{C_V}{\beta_V \alpha_S} = TPV. \quad (2.2.28)$$

Из полученных соотношений (2.2.26) и (2.2.27) автоматически следует связь

$$\frac{\alpha_P}{\alpha_S} = - \frac{C_P}{C_V} \frac{\beta_V}{\beta_S}. \quad (2.2.29)$$

Кроме того, легко получить редко используемое равенство

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{K_S}{K_T}. \quad (2.2.30)$$

Нетрудно показать, что указанные соотношения могут быть выведены непосредственно методом якобианов.

Исследуем термодинамическую систему на множестве переменных (P, V, T) . Основываясь на уравнении состояния, которое может быть представлено в явном $P = f(V, T)$ или неявном виде

$$F(P, V, T) = 0 \quad (2.2.31)$$

(в частном случае $F(P, V, T) = P - f(V, T)$). Следуя основам исчисления внешних дифференциальных форм, действием оператора внешнего дифференцирования \tilde{d} на 0-форму $F = F(P, V, T)$ получаем 1-форму, которая согласно (2.2.31) обращается в нуль:

$$\tilde{d}F \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{V,T} \tilde{d}P + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{P,T} \tilde{d}V + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{P,V} \tilde{d}T = 0. \quad (2.2.32)$$

Уравнение (2.2.32) является частным случаем соотношения

$$\tilde{d}F \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y,z} \tilde{d}x + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_{x,z} \tilde{d}y + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{x,y} \tilde{d}z = 0, \quad (2.2.33)$$

где переменные x, y, z определены на множестве (T, S, P, V) . Задача такого рода была решена в рамках обычного дифференциального исчисления в прил. 2.1.

Исходя из (2.2.33), определим одну из возможных 2-форм как

$$\tilde{d}F \wedge \tilde{d}x = \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right) \tilde{d}y \wedge \tilde{d}x + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right) \tilde{d}z \wedge \tilde{d}x. \quad (2.2.34)$$

Аналогичные, отличающиеся по форме, но не по смыслу 2-формы имеют вид $\tilde{d}F \wedge \tilde{d}y$ и $\tilde{d}F \wedge \tilde{d}z$. Будем считать величины y и z в (2.2.34) функциями от соответствующих независимых переменных $y(x, z)$ и $z(x, y)$. Тогда, полагая

$$\begin{aligned} \tilde{d}y &= \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \tilde{d}x + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \tilde{d}z, \\ \tilde{d}z &= \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \tilde{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \tilde{d}y, \end{aligned}$$

подставим эти выражения в (2.2.34) и будем иметь

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \tilde{d}z \wedge \tilde{d}x + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right) \tilde{d}z \wedge \tilde{d}x = 0.$$

Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = - \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right) / \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right). \quad (2.2.35)$$

Перемножая производные из соотношений вида (2.2.35), получим известные уравнения в форме

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1. \quad (2.2.36)$$

Равенства (2.2.36) тривиально доказываются методом якобианов. Для частных случаев, когда $x = P$, $y = V$, $z = T$ и т.д., получаются соответствующие уравнения, используемые в настоящей работе.

1. Г. Грауэрт, И. Либ, В. Фишер, Дифференциальное и интегральное исчисление, Мир, Москва (1971).
2. Б. Шутц, Геометрические методы математической физики, Мир, Москва (1984).
3. В.А. Ильин, Э.Г. Позняк, Основы математического анализа, Т. 2, Наука, Москва (1973).
4. Ф. Клейн, Элементарная математика с точки зрения высшей, Т. 2 (геометрия), Наука, Москва (1987).

5. *V. Shelest, A. Hristov, D. Chervinskii, V. Rumyantsev*, Journal of Photonic Materials and Technology **3**, № 2, 6 (2017).
6. *В.В. Шелест, Д.А. Червинский*, Вестник Луганского национального университета № 2-1 (4), 125 (2017).
7. *Д.А. Червинский, В.В. Шелест*, Материалы Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Донецкие чтения 2017», Изд-во ДНУ, Донецк (2017), с. 183–185.
8. *С.К. Водопьянов, Д.В. Исангурова*, Исчисление внешних дифференциальных форм. Сборник задач и упражнений, Новосиб. гос. ун-т, Новосибирск (2012).
9. *А.А. Виткин*, Фундаментальные исследования № 8 (часть 7), 1571 (2014).
10. *Н.С. Гусев, В.Л. Чернышов*, Производная Ли, теорема Фробениуса, дифференциальные формы. Электронное учебное издание, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва (2011).
11. *И.П. Базаров*, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
12. *Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин*, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, Наука, Москва (1972).
13. *Задачи по термодинамике и статистической физике*, П. Ландсберг (ред.), Мир, Москва (1974).
14. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).
15. *К.Б. Толтыго*, Термодинамика и статистическая физика, Изд-во Киевского ун-та, Киев (1966).
16. *Г. Стенли*, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
17. *М.А. Леонтович*, Введение в термодинамику. Статистическая физика, Наука, Москва (1983).
18. *А.И. Ансельм*, Основы статистической физики и термодинамики, Наука, Москва (1973).
19. *Энциклопедия элементарной математики. Книга 4. Геометрия*, Физматгиз, Москва (1963).

V.V. Shelest, D.A. Chervinskii

APPLICATION OF CALCULATION OF EXTERIOR DIFFERENTIAL FORMS TO THERMODYNAMICS.

II. RELATIONS BETWEEN THERMODYNAMIC COEFFICIENTS DERIVED FROM CALCULATION OF EXTERNAL DIFFERENTIAL FORMS

In the thermodynamic context, the principles and the effectiveness of the external differential form apparatus have been demonstrated. New, non-standard methods of establishment of relations between thermodynamic coefficients characterizing the properties of a medium are presented. It is shown that the used methodology contributes to more fundamental understanding of the problem. The generality of apparatus of external differential forms has been demonstrated. The reported methodology allows a deeper and alternative view on the vector space conception. It is shown that the applied mathematical terminology discloses more trends than a usual calculation of differential forms in a number of branches of physics.

Keywords: standard differential forms, external differential forms, thermodynamic potentials, thermodynamic coefficients, Maxwell relations, Jacobean method

PACS: 61.72.Ji, 61.72.Lk

В.В. Малащенко^{1,2}, Т.И. Малащенко³

ДИНАМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

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

²Донецкий национальный университет

³Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 19 ноября 2018 года

Исследовано динамическое торможение дислокаций круговыми дислокационными петлями при высокоскоростной пластической деформации металлов и сплавов под действием лазерных импульсов высокой мощности. Получено аналитическое выражение вклада этого механизма диссипации в величину динамического предела текучести.

Ключевые слова: дислокации, прочность, пластичность, высокоскоростная пластическая деформация, лазерное излучение

Современные лазерные технологии являются весьма тонким и избирательным инструментом воздействия на структуру функциональных материалов, а следовательно, и на их свойства, в том числе механические [1–3].

Механические свойства кристаллов в значительной степени определяются движением дислокаций и их взаимодействием с другими структурными дефектами. Потенциальные барьеры, созданные такими дефектами, движущаяся дислокация может преодолевать двумя путями в зависимости от скорости своего движения. Медленно движущиеся дислокации останавливаются перед этими барьерами и могут преодолеть их с помощью термических флуктуаций. При высокой скорости скольжения их кинетическая энергия превосходит высоту энергетических барьеров, препятствия преодолеваются без участия термических флуктуаций. Это так называемая динамическая область скоростей, нижняя граница которой определяется неравенством $v \geq 10^{-2}c$, где c – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле [4]. Торможение дислокаций в данной области в значительной степени зависит от перекачки энергии от дислокации к различным элементарным возбуждениям в кристалле. Однако при высокой концентрации примесей и других дефектов решетки динамическое взаимодействие дислокаций с этими дефектами становится весьма существенным и оказывает значи-

тельное влияние на ее подвижность, а также на свойства кристаллов, обусловленные дислокационным движением.

Динамический режим движения дислокаций реализуется, в частности, при ударных нагрузках, создаваемых коротковолновым лазерным излучением огромной мощности [5–7].

Особый интерес с точки зрения как практического применения, так и фундаментальной науки представляет случай, когда исследуемый кристалл содержит структурные дефекты не только различных размеров, но и различной размерности. Этот случай реализуется, например, когда кристалл содержит и точечные дефекты (примеси, вакансии, междоузельные атомы), и линейные, такие как дислокационные петли, которые образуются при индентировании, отжиге, закалке, ковке, штамповке, но особенно высока их концентрация при радиационном облучении [8].

Исследованию взаимодействия движущихся дислокаций с неподвижными дислокационными петлями посвящено довольно много работ, в большинстве из которых использовались методы молекулярной динамики [9–14]. Однако динамическое взаимодействие скользящих дислокаций с петлями в условиях высокоскоростной деформации, обусловленной воздействием лазерных импульсов высокой мощности, ранее не изучалось. Его анализу и посвящена настоящая работа.

Рассмотрим кристалл, содержащий круговые дислокационные петли и точечные дефекты. Пусть бесконечная краевая дислокация совершает скольжение под действием постоянного внешнего напряжения σ_0 в положительном направлении оси OX с постоянной скоростью v . Линия дислокации параллельна оси OZ , вектор Бюргерса дислокации параллелен оси OX . Плоскость скольжения дислокации совпадает с плоскостью XOZ , а ее положение определяется функцией

$$W(y=0, z, t) = vt + w(y=0, z, t). \quad (1)$$

Плоскости дислокационных петель параллельны плоскости скольжения дислокации, а их центры распределены в кристалле случайным образом. Рассмотрим случай, когда все дислокационные петли являются призматическими. Для простоты все петли будем считать одинаковыми, т.е. имеющими одинаковые радиусы, равные a , и одинаковые векторы Бюргерса $\mathbf{b}_0 = (0, -b_0, 0)$, параллельные оси OY . Уравнение движения дислокации может быть представлено в следующем виде:

$$m \left\{ \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} \right\} = b \left[\sigma_0 + \sigma_{xy}^d + \sigma_{xy}^L \right] - B \frac{\partial W}{\partial t}, \quad (2)$$

где m – масса единицы длины дислокации; c – скорость распространения в кристалле поперечных звуковых волн; σ_{xy}^d , σ_{xy}^L – компоненты тензора напряжений, создаваемых на линии дислокации соответственно точечными

дефектами и призматическими петлями; B – константа демпфирования, обусловленная фоновыми, магннными или электронными механизмами диссипации.

Динамическое торможение движущейся краевой дислокации призматическими дислокационными петлями приводит к возрастанию динамического предела текучести твердого тела, а его вклад в этот предел может быть вычислен по формуле

$$\tau_L = \frac{n_L b}{8\pi^2 m} \int d^3 p |p_x| \cdot \left| \sigma_{xy}^L(\mathbf{q}) \right|^2 \delta(p_x^2 v^2 - \omega^2(p_z)), \quad (3)$$

где $\omega(p_z)$ – спектр дислокационных колебаний, n_L – объемная концентрация петель.

В рассматриваемом нами случае спектр дислокационных колебаний имеет вид

$$\omega^2(p_z) = c^2 p_z^2 + \Delta^2. \quad (4)$$

Наличие щели Δ существенно изменяет характер торможения дислокации петлями, в частности скоростная зависимость этой силы становится немонотонной. После несложных преобразований выражение для искомой величины τ_L может быть представлено в виде

$$\tau_L = \frac{n_L b}{4\pi^2 m c v} \int_{-\infty}^{\infty} dq_y \int_{\Delta/v}^{\infty} dq_x q_x \frac{\left| \sigma_{xy}^L(q_x, q_y, 0) \right|^2}{\sqrt{q_x^2 - \frac{\Delta^2}{v^2}}}. \quad (5)$$

Далее будем анализировать интервал скоростей $v < v_L$, где величина характерной скорости v_L определяется выражением $v_L = a\Delta$. Этот интервал интересен тем, что именно в нем, согласно [14], динамическое торможение дислокаций дислокационными петлями может приобрести характер сухого трения. Величина τ_L в данном интервале скоростей приближенно может быть описана следующим выражением:

$$\tau_L = \frac{n_L \mu b_0^2 a c}{(1 - \gamma)^2 \Delta}. \quad (6)$$

Это и есть эффект сухого трения, заключающийся в том, что сила динамического торможения дислокаций не зависит от скорости их скольжения. Возникновение эффекта сухого трения при торможении движущихся дислокаций дислокационными петлями определяется двумя главными факторами: видом упругого поля дислокационных петель и наличием щели в спектре колебаний движущейся дислокации. Величина щели должна быть такой, чтобы выполнялось условие $v < v_L$, но при этом скорость дислокационного скольжения должна попадать в область динамического торможения, т.е. должны быть справедливыми неравенства

$$10^{-2}c < v < v_L = a\Delta. \quad (7)$$

Для возникновения эффекта сухого трения существенным является наличие и величина спектральной щели, происхождение же этой щели принципиального значения не имеет.

Колебательный спектр дислокации может сформироваться под влиянием конкурирующих коллективных воздействий – взаимодействий дислокации с другими движущимися дислокациями и с неподвижными точечными дефектами. Коллективное взаимодействие дислокаций будет доминирующим в случае высокой плотности подвижных дислокаций, а именно при выполнении условия

$$\rho > \frac{\varepsilon}{b^2} \sqrt{n_{0d}}, \quad (8)$$

где ε – параметр несоответствия точечного дефекта, n_{0d} – безразмерная концентрация дефектов, $n_{0d} = nb^3$.

Для типичных значений $\varepsilon = 10^{-1}$, $b = 3 \cdot 10^{-10}$ м, $n_{0d} = 10^{-2} - 10^{-4}$ и плотности дислокаций $\rho = 10^{14} - 10^{15}$ м⁻² условие (8) выполняется. В этом случае спектральная щель имеет вид

$$\Delta_{\text{dis}} = \pi b \sqrt{\frac{M\rho}{3m}} \approx c\sqrt{\rho}. \quad (9)$$

Здесь $M = \frac{\mu}{2\pi(1-\gamma)}$, где μ – модуль сдвига, γ – коэффициент Пуассона.

Вклад динамического торможения дислокаций круговыми дислокационными петлями при этом может быть описан следующим выражением:

$$\tau_L = \frac{n_L \mu b_0 a c}{b} \sqrt{\frac{6m}{\pi \mu \rho (1-\gamma)^3}} \approx \frac{n_L \mu b_0 a}{(1-\gamma)^2 \sqrt{\rho}}. \quad (10)$$

Выполним численную оценку полученной величины. Для $b_0 = 3 \cdot 10^{-10}$ м, $\gamma = 0.3$, $a = 100b$, $n_L = 10^{22} - 10^{23}$ м⁻³, $\mu = 4 \cdot 10^{10}$ Па, $\rho = 10^{14}$ м⁻² получим $\tau_L = 10^7 - 10^8$ Па. Это значит, что вклад исследуемого в данной работе механизма диссипации может составлять десятки процентов.

Если же доминирующим фактором при формировании колебательного спектра является коллективное взаимодействие точечных дефектов с дислокацией, то спектральная щель описывается выражением

$$\Delta = \Delta_{\text{def}} = \frac{c}{b} (n_{0d} \varepsilon^2)^{1/4}. \quad (11)$$

Вклад динамического торможения дислокаций круговыми петлями в этом случае определяется формулой

$$\tau_L = \frac{n_L \mu b b_0 a}{(1-\gamma)^2 (n_{0d} \varepsilon^2)^{1/3}} \approx \frac{n_L \mu b_0 a l_d}{(1-\gamma)^2}. \quad (12)$$

Как следует из полученного выражения, сила динамического торможения краевой дислокации призматическими петлями в исследуемой области скоростей зависит от концентрации не только петель, но и точечных дефектов: повышение концентрации последних приводит к увеличению размеров спектральной щели, а следовательно, к уменьшению силы торможения дислокации петлями.

Выполним численные оценки, чтобы убедиться, что исследуемые нами скорости не выходят за границы динамической области. Для типичных значений $\varepsilon \approx 10^{-1}$, $a \approx 10b$, $b \approx 3 \cdot 10^{-10}$ м, $c \approx 3 \cdot 10^3$ м/с и $n_{0d} \approx 10^{-4}$ получим $v_L \approx 10^{-1} c \approx 300$ м/с, т.е. скорости $v < v_L$, при которых возникает эффект сухого трения, находятся в динамическом скоростном интервале. Если же размер петель $a \approx 100b$, то при той же концентрации точечных дефектов получим $v_L \approx c$, т.е. возникновение данного эффекта становится возможным практически при любых скоростях динамической области.

Щель в спектре дислокационных колебаний может формироваться также благодаря действию сил изображения при скольжении дислокации параллельно свободной поверхности, которое фактически эквивалентно движению пары дислокаций – реальной дислокации и ее изображения. Появляющаяся в этом случае спектральная щель определяется выражением

$$\Delta = \Delta_S = \frac{b}{l_S} \sqrt{\frac{M}{2m}} \approx \frac{c}{l_S}. \quad (13)$$

Здесь l_S – расстояние от свободной поверхности кристалла до плоскости скольжения дислокации. Тогда для вклада силы динамического торможения краевых дислокаций круговыми петлями получим следующую формулу:

$$\tau_L = \frac{n_L \mu b_0 a l_S}{(1-\gamma)^2} \sqrt{\frac{\ln(D/l_{\text{dis}})}{4}} \approx \frac{n_L \mu b_0 a l_S}{(1-\gamma)^2}. \quad (14)$$

Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что эффект сухого трения, возникающий при высокоскоростной деформации, инициированной воздействием лазерных импульсов высокой мощности, может оказывать существенное влияние на механические свойства функциональных материалов.

1. D. Tramontina, E. Bringa, P. Erhart, J. Hawreliak, T. Germann, R. Ravelo, A. Higginbotham, M. Suggit, J. Wark, N. Park, A. Stukowski, Y. Tang, High Energy Density Physics **10**, 9 (2014).
2. D. Batani, EPL **114**, 65001 (2016).
3. Ф.Х. Мурзоев, В.Я. Панченко, Л.А. Шелепин, УФН **166**, 3 (1996).

4. В.И. Альиши, В.Л. Инденбом, УФН **115**, 3 (1975).
5. D. Batani, H. Stabile, A. Ravasio, G. Lucchini, F. Strati, T. Desai, J. Ullschmied, E. Krousky, J. Skala, L. Juha, B. Kralikova, M. Pfeifer, Ch. Kadlec, T. Mocek, A. Präg, H. Nishimura, Y. Ochi, Phys. Rev. **E68**, 067403 (2003).
6. D. Batani, F. Strati, H. Stabile, M. Tomasini, G. Lucchini, A. Ravasio, M. Koenig, A. Benuzzi-Mounaix, H. Nishimura, Y. Ochi, J. Ullschmied, J. Skala, B. Kralikova, M. Pfeifer, Ch. Kadlec, T. Mocek, A. Präg, T. Hall, P. Milani, E. Barborini, P. Piseri, Phys. Rev. Lett. **92**, 065503 (2004).
7. Y. Wang, Z.-K. Liu, L.-Q. Chen, L. Burakovsky, D.L. Preston, W. Luo, B. Johansson, R. Ahuja, Phys. Rev. **B71**, 054110 (2005).
8. В.В. Слезов, А.В. Субботин, О.А. Осмаев, ФТТ **47**, 463 (2005).
9. R. Novokshanov, S. Roberts, J. Nucl. Mater. **386–388**, 64 (2009).
10. Yu.N. Osetsky, D.J. Bacon, Z. Rong, B.N. Singh, Phil. Mag. Lett. **84**, 745 (2004).
11. Z. Rong, D.J. Bacon, Yu.N. Osetsky, Mater. Sci. Eng. **A400–401**, 378 (2005).
12. R.E. Voskoboynikov, Yu.N. Osetsky, D.J. Bacon, Mater. Sci. Eng. **A400–401**, 54 (2005).
13. В.В. Малащенко, ФТТ **50**, 1788 (2008).
14. V.V. Malashenko, Physica **B404**, 3890 (2009).
15. В.Н. Варюхин, В.В. Малащенко, Известия РАН. Серия физическая **82**, 1213 (2018).
16. В.В. Малащенко, Письма в ЖТФ **44**, вып. 18, 47 (2018).

V.V. Malashenko, T.I. Malashenko

DYNAMIC INTERACTION OF STRUCTURAL DEFECTS IN METALS AND ALLOYS UNDER EXPOSURE OF LASER PULSES

The dynamic drag of dislocations by circular dislocation loops at high-rate plastic deformation of metals and alloys under the action of high-power laser pulses is studied. An analytical expression of the contribution of this dissipation mechanism to the dynamic yield strength is obtained.

Keywords: dislocations, strength, plasticity, high-rate plastic deformation, laser radiation

PACS: 42.70.Qs, 73.21.Cd, 78.67.Pt, 71.36.+c

М.К. Галинский, В.В. Румянцев

ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНОЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ КАРТИНЫ ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИСТОЧНИКА

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

Статья поступила в редакцию 14 августа 2018 года

Теоретически исследованы возможности формирования задаваемой интерференционной картины в выделенной области пространства путем управления параметрами поля волны (электрического или магнитного) на границе этой области. Сформулирована и решена обратная краевая задача, в которой задано распределение амплитуд колебаний поля внутри выделенной области пространства и ведется поиск необходимых граничных условий. Получено уравнение, описывающее параметры поля волны на границе задаваемой интерференционной картины, найдено необходимое условие существования последней. Проведены численные расчеты с целью проверки полученных результатов на известных интерференционных картинах.

Ключевые слова: интерференционная картина, распределенное фокусирование, распределение амплитуд, распределение фаз, уравнение Гельмгольца

Введение

В настоящее время использование точечного фокусирования света является традиционным для различных практических применений. Фокусирование света в точку используется, к примеру, в таких технологиях, как резка [1], гравировка [2], сканирование [6], а также в лазерных скальпелях [3,4], пинцетах [5] и т.д. Однако для работы некоторых лазерных пинцетов применяются пучки Бесселя [7], в которых фокусирование происходит вдоль некоторого прямолинейного отрезка, что является частным случаем распределенного фокусирования. Теоретическое описание и возможность создания распределенного фокусирования лазерного излучения в масштабах, необходимых для лучевой оптики, рассматривались, например, в работе [8]. Потенциальные области применения такого типа фокусирования включают в себя: лазерную хирургию, гравировку, резку, информационные технологии, создание лазерно-индуцированных плазменных каналов и т.д.

Распределенное фокусирование в масштабах, сопоставимых с длиной волны излучения, может найти свое применение в микроскопии [9], микробиологии [10], информационных [11], микро- [12] и нанотехнологиях [9].

В указанных областях пространства невозможно ввести такое же понятие «лезвия», как в работе [8], т.е. бесконечно тонкого прямолинейного отрезка

с некоторым распределением мощности проходящего через него излучения. Возникает необходимость задать ширину отрезка с целью получить определенную интерференционную картину. В расчетах вместо распределения интенсивности излучения предпочтительнее рассматривать распределение в пространстве амплитуд колебаний поля (электрического или магнитного). Поскольку распределение мощности однозначно определяется распределением амплитуд в пространстве, задача сводится к поиску возможности создания заранее заданного распределения амплитуд колебаний поля в выделенной области пространства.

В рамках данной работы приведено решение задачи получения необходимой интерференционной картины от протяженного источника. При этом не вводилось ограничение в виде «формы» распределения амплитуд, например прямолинейность. Среда, заключенная в выделенной области пространства, подразумевается как линейная, однородная и изотропная. Полученные результаты применимы для создания любой возможной интерференционной картины в выделенном участке пространства при соблюдении необходимого условия ее существования.

1. Теоретическая модель

Поскольку в масштабах, где требуется применение волнового описания распространения волн, невозможно использовать лучевое приближение (как, например, в работе [8]), необходимо задействовать другую математическую модель, учитывающую волновые свойства света. Как известно, распространение любой волны описывается волновым уравнением [13]. Для электрического поля электромагнитной волны в однородной изотропной линейной среде при отсутствии источников это уравнение выглядит следующим образом

$$[13]: \Delta \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \text{ где } \mathbf{E} - \text{напряженность электрического поля волны,}$$

c – фазовая скорость волны в рассматриваемой среде.

В случае устоявшегося волнового процесса, т.е. при отсутствии зависимости распределения амплитуд и фазовых задержек в пространстве от времени, решение можно искать в виде $E \exp[i\omega t]$ [14]. Подставляя это выражение в волновое уравнение, получаем уравнение Гельмгольца [14]: $\Delta E + k^2 E = 0$, где E – комплексная амплитуда, $k = \omega/c$ – волновое число.

Обозначение вектора здесь и далее опущено, поскольку рассматривается проекция электрического поля волны на некоторую выделенную ось. Поиск решения уравнения Гельмгольца в виде $E(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r}) \exp[i\phi(\mathbf{r})]$, как это делается при выведении эйконального [15] и антиэйконального [15] приближений, приводит к системе уравнений

$$\begin{cases} \Delta A + [k^2 - (\Delta \phi)^2] A = 0, \\ A \Delta \phi + 2(\nabla \phi \cdot \nabla) A = 0, \end{cases} \quad (1)$$

где $A(\mathbf{r})$ – распределение амплитуд колебаний, $\varphi(\mathbf{r})$ – распределение фазового сдвига колебаний в пространстве; $A(\mathbf{r})$ и $\varphi(\mathbf{r})$ являются функциями пространственных координат. В дальнейшем предполагаем, что эти функции непрерывны на всей рассматриваемой области со своими производными до третьего порядка включительно. Прделанная подстановка применима для рассмотрения установившегося гармонического волнового процесса. Поэтому в полученной системе уравнений нельзя использовать зависящие от времени функции распределения амплитуд и фаз в пространстве, если основные члены их фурье-образа по времени содержат частоты, большие или сопоставимые с параметром $2\pi c/L$, где L – характерный размер рассматриваемого участка среды. Иными словами, применяется адиабатическое приближение в том смысле, что изменения амплитуд и фаз во времени происходят с пренебрежимо малой временной задержкой во всей рассматриваемой области пространства.

При дальнейшем использовании системы уравнений (1) никаких дополнительных приближений в работе не применяли. Эту систему можно интерпретировать не только как связь между локальными характеристиками распределения амплитуд и фаз в пространстве, но и как систему уравнений для одной искомой функции, а другую функцию рассматривать как задаваемый параметр. Иными словами, можно искать решение распределения поля (электрического или магнитного) в пространстве в том виде, в котором один из параметров (амплитуда или фаза) является заданным изначально.

При таком подходе получение заранее заданной интерференционной картины переходит в поиск распределения фаз в пространстве, которое при заданном распределении амплитуд удовлетворяет уравнениям (1). Однако благодаря отсутствию в выделенном объеме источников излучения нет необходимости рассматривать характеристики источников. Следовательно, эту задачу можно отнести к краевой задаче, где создание заданной интерференционной картины обусловлено исключительно выполнением на границе рассматриваемой области соответствующих граничных условий, а именно распределения амплитуд, фаз и их производных по нормали к границе. Так как распределение амплитуд в рассматриваемой области пространства, включая границу, задано заранее, для нахождения граничных условий необходимо определить распределение фаз на границе области.

Очевидно, что создание заранее заданного распределения амплитуд в пространстве возможно только в случае соблюдения необходимого условия его существования. Из системы (1) следует: чтобы функция распределения амплитуд в пространстве совпадала с заданной изначально, требуется выполнение условия

$$(\nabla\varphi)^2 = \frac{\mathbf{A} \cdot \Delta \mathbf{A}}{A^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \geq 0. \quad (2)$$

При несоблюдении этого условия функция распределения фаз в пространстве становится комплексной, что равносильно локальному изменению ам-

плитуды по абсолютной величине в $\exp[-\text{Im}(\varphi)]$ раз. Кроме того, необходимо, чтобы амплитуда колебаний приближалась по абсолютной величине к нулю при удалении волны на бесконечность.

Применяя вышеуказанные рассуждения, рассмотрим границу выделенного объема. Поскольку вся среда рассматривается как линейная, однородная и изотропная без источников и поглощения, система уравнений (1) остается корректной на границе рассматриваемой области пространства.

Пусть оператор градиента будет представлен в виде $\nabla = \nabla_n + \nabla_s$ (где $\nabla_n = \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \nabla)$), т.е. в виде суммы нормальной и поверхностной составляющих. Выбираем направление нормали внутрь рассматриваемой области. Тогда

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} = \pm \sqrt{\frac{\mathbf{A} \cdot \Delta \mathbf{A}}{\mathbf{A}^2} + k^2 - (\nabla_s \varphi)^2}.$$

Знак «+» указывает на то, что волна движется к границе рассматриваемой области и выходит из нее, а знак «-» наоборот, что волна движется от границы в глубь области, т.е. входит в рассматриваемую область пространства. Поэтому на тех интервалах границы, где планируется вход или выход волны из рассматриваемой области пространства, необходимо использовать соответствующий знак производной фазы по нормали к границе. Очевидно, что на границе входа и выхода производная фазы по нормали будет равна нулю.

Разделение градиента на нормальную и поверхностную составляющие приводит к $\Delta = \Delta_s + \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{n}^2}$. Находя вторую производную фазы по нормали и принимая во внимание, что $\frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \nabla_s \varphi = \nabla_s \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}}$, получаем

$$2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} \right)^2 \Delta \varphi = 2 \left[\frac{\mathbf{A} \cdot \Delta \mathbf{A}}{\mathbf{A}^2} + k^2 \right] \Delta_s \varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \left(\frac{\mathbf{A} \cdot \Delta \mathbf{A}}{\mathbf{A}^2} \right) - \nabla_s \left(\frac{\mathbf{A} \cdot \Delta \mathbf{A}}{\mathbf{A}^2} \right) \nabla_s \varphi. \quad (3)$$

Подставляя выражение (3) во второе уравнение системы (1), получаем дифференциальное уравнение в частных производных для границы рассматриваемой области

$$2\mathbf{A} \left(\frac{\mathbf{A} \cdot \Delta \mathbf{A}}{\mathbf{A}^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \right) \Delta_s \varphi + \mathbf{A} \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \left(\frac{\mathbf{A} \cdot \Delta \mathbf{A}}{\mathbf{A}^2} \right) - \mathbf{A} \left(\nabla_s \varphi \cdot \nabla_s \left(\frac{\mathbf{A} \cdot \Delta \mathbf{A}}{\mathbf{A}^2} \right) \right) + \\ + 4 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} \right)^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{n}} + (\nabla_s \varphi \cdot \nabla_s) \mathbf{A} \right) = 0. \quad (4)$$

При выводе уравнения (4) предполагается, что на границе нет источников излучения. Это уравнение применимо в случае использования пространственных модуляторов света (фазовых и амплитудных) или при достаточной

близости границы к протяженному источнику, повторяющему ее форму, чтобы поле в каждой точке границы совпадало с полем, создаваемым источником в каждой своей точке.

Из анализа уравнения (4) следует, что поиск распределения фаз на границе рассматриваемой области представляет собой решение 2-мерной краевой задачи.

2. Результаты и обсуждение

Полученное уравнение (4) можно подвергнуть проверке уже известными решениями уравнения Гельмгольца, например соответствующего плоской волне. В таком случае распределение амплитуд в пространстве примет вид $A = A_0 = \text{const}$. Подстановка этого выражения в уравнение (4) даст $\Delta_s \varphi = 0$.

Квадрат градиента фазы при этом $(\nabla \varphi)^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$, а производная по нормали

$\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} = \pm \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - (\nabla_s \varphi)^2}$. Пусть для определенности волна распространяется

вдоль оси OX , а рассматриваемая область пространства имеет вид цилиндра с осью, совпадающей с осью OX . Тогда очевидно, что на одном из основ-

ний цилиндра $\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} = -\frac{\omega}{c}$ волна входит в рассматриваемую область простран-

ства, а на другом $\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} = \frac{\omega}{c}$ волна выходит из этой области. Для обоих основа-

ний цилиндра $(\nabla_s \varphi)^2 = 0$. На боковой поверхности цилиндра $\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} = 0$ и, сле-

довательно, $(\nabla_s \varphi)^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$. С учетом непрерывности распределения фаз в

пространстве и на границе решение для боковой поверхности примет вид

$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\omega}{c}$. Итоговые распределения амплитуд и фаз на границе рассматри-

ваемой области соответствуют таковым для плоской волны.

Использование полученных граничных условий при решении уравнения Гельмгольца дает плоскую волну.

График зависимости реальной части комплексной амплитуды, содержащей в себе фазу, приведен на рис. 1. Численное решение проведено с использованием математического пакета Matlab. Амплитуда и длина волны нормированы на единицу. Длина цилиндра принята за 10 длин волн, а радиус – за одну.

Также была проведена проверка с помощью расчета эванесцентных волн. Например, предположим, что функция распределения амплитуд в пространстве является периодической в направлении, перпендикулярном распространению волны. Пусть при этом в нарушение необходимого условия существования задаваемой интерференционной картины (2) период амплитуды будет меньше длины волны в два раза. Выделенным участком пространства пусть также будет цилиндр, но с радиусом в 5 и длиной в 10 длин волн.

Волна распространяется вдоль цилиндра, а амплитуда периодична вдоль радиуса. Решение уравнения (4) в таком случае на входе и выходе (торцах цилиндра) даст константу, а производная фазы вдоль оси OX , т.е. на поверхности цилиндра, станет мнимой величиной.

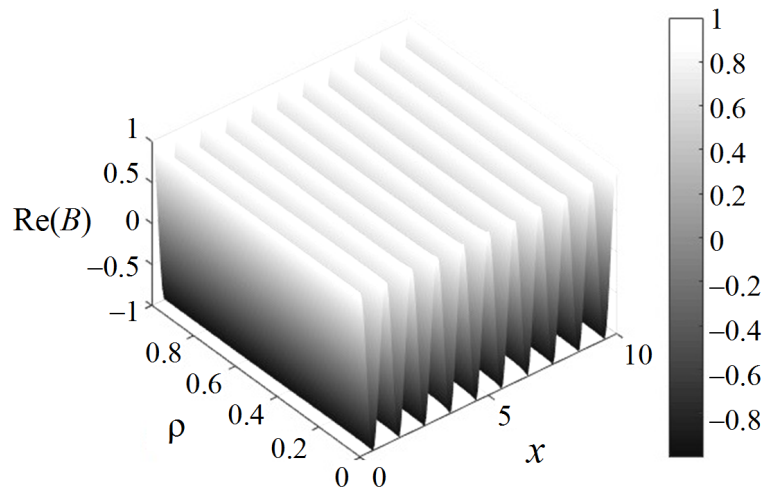


Рис. 1. Изображение плоской волны, полученной при использовании в решении уравнения Гельмгольца граничных условий, найденных с помощью уравнения (4)

Используя при решении уравнения Гельмгольца полученные параметры границы исследуемой области, находим распределение поля (рис. 2). На рисунке, демонстрирующем следствие невыполнения необходимого условия существования задаваемой интерференционной картины, видно влияние комплексной фазы, вызывающей экспоненциальное отклонение амплитуды от изначально заданного, – вместо неизменности амплитуды вдоль оси OX имеем ее экспоненциальное снижение.

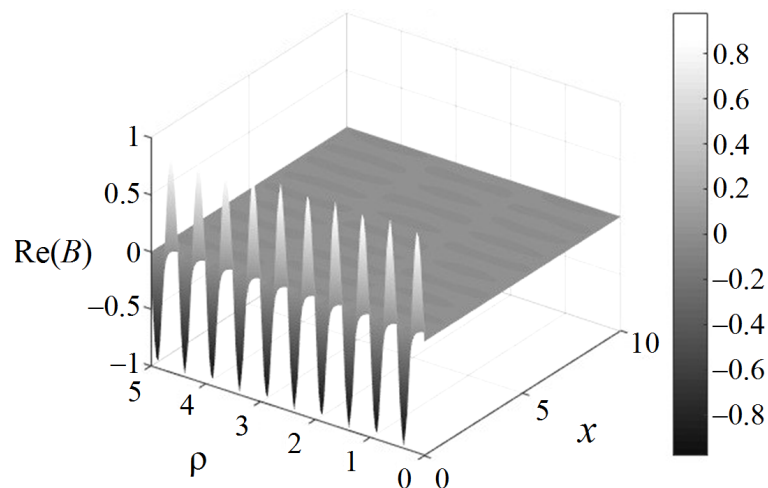


Рис. 2. Распределение поля в цилиндрической области пространства при невыполнении необходимого условия существования задаваемой интерференционной картины

Заключение

Задача о получении требуемой интерференционной картины в некоторой 3-мерной области пространства сведена к решению 2-мерной краевой задачи (4) о нахождении распределения фаз колебаний поля на границе этой области пространства. Для того чтобы полученная интерференционная картина совпадала с заранее заданной, необходимо, чтобы требуемое распределение амплитуд не вызывало появления комплексной фазы. Условие существования задаваемой интерференционной картины выражается неравенством (2). Полученное условие является необходимым, но не достаточным.

Построенная теоретическая модель применима для устоявшихся волновых процессов, а также для процессов, скорость изменения которых достаточно мала, чтобы в каждый момент времени волновой процесс можно было считать устоявшимся с достаточно большой точностью.

Полученные в данной работе результаты могут найти свое применение не только в оптике, но и в акустике, а также в информационных [11] и медицинских технологиях. В частности, они могут быть использованы для поиска оптимальной структуры фотонных кристаллов при создании фотонных интегральных схем, поскольку задачи о прохождении или отражении света через фотонную структуру, а также о фокусировании света в масштабах, сопоставимых с длиной волны, могут быть рассмотрены как задачи о получении заранее заданной интерференционной картины.

1. H. Ozaki, H. Kawakami, J. Suzuki, M.Q. Le, Y. Uemura, Y. Doi, M. Mizutani, Y. Kamahito, *Journal of Materials Processing Technology* **237**, 181 (2016).
2. G.M. Martinov, A.I. Obuhov, L.I. Martinova, A.S. Grigoriev, *Procedia CIRP* **41**, 998 (2016).
3. F.W. Neukam, F. Stelzle, *Physics Procedia* **5**, 91 (2010).
4. J. Bellows, *Veterinary Clinics of North America: Small Animal Practice* **43**, 651 (2013).
5. T.A. Nieminen, N. du Preez-Wilkinson, A.B. Stilgoe, V.L.Y. Loke, A.A.M. Bui, H. Rubinsztein-Dunlop, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **146**, 59 (2014).
6. Wei-Chin Liu, Meng-Hao Chou, Kuang-Yao Chang, Da-Wei Liu, Jim-Wey Wu, Li-Chen Fu, *IFAC-PapersOnLine* **50**, 3221 (2017).
7. F.G. Mitri, R.X. Li, L.X. Guo, C.Y. Ding, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **187**, 97 (2017).
8. М.К. Галинский, *Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки* № 2, 83 (2017).
9. *Nano-Optics and Near-Field Optical Microscopy*, A. Zayats, D. Richards (eds.), Artech House, Boston–London (2008).
10. S. Diziain, P.M. Adam, J.L. Bijeon, M. Lamy de la Chapelle, P. Royer, *Synthetic Metals* **139**, 557 (2003).
11. В.В. Румянцев, *Проблемы искусственного интеллекта* № 3, 50 (2017).
12. J.H. Bruning, *SPIE* **6520**, 652004 (2007).
13. M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press (1970).

14. В.С. Владимиров, В.В. Жаринов, Уравнения математической физики, ФИЗМАТ-ЛИТ, Москва (2004).
15. L. Vázquez, S. Jiménez, A.B. Shvartsburg, Modern Electronic Materials **2**, 51 (2016).

M.K. Galinsky, V.V. Rumyantsev

FORMATION OF THREE-DIMENSIONAL INTERFERENCE PATTERN OF LASER SOURCE RADIATION

Possibility of formation of a preset interference pattern in selected area by controlling the parameters of the wave field (electric or magnetic) at the boundary is theoretically studied. The inverse boundary value problem is formulated and solved. In this problem the distribution of the amplitude of field oscillations within the selected area is given and it is necessary to calculate the boundary conditions. The equation is obtained that describes the parameters of the wave field at the boundary of the interference pattern. A necessary condition of existence of a desired interference pattern is found. To verify the correctness of the equations obtained, numerical calculations were made for the known interference patterns.

Keywords: interference pattern, distributed focusing, amplitude distribution, phase distribution, Helmholtz equation

Fig. 1. Flat wave obtained by the solution of Helmholtz equation with using boundary conditions which derived from equation (4)

Fig. 2. Field distribution within a cylindrical area when the existence condition of the given interference pattern is not fulfilled

PACS: 73.22.-f

В.Г. Бутько, А.А. Гусев

ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЩЕЛИ В ХИРАЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

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

Статья поступила в редакцию 8 октября 2018 года

В рамках теории функционала плотности проведены неэмпирические расчеты электронных свойств 8 полупроводниковых хиральных углеродных нанотрубок (НТ). Полученные расчетные значения ширины запрещенных щелей E_g удивительно точно описываются приведенным в статье аналитическим выражением для хиральных углеродных НТ. Выполнено сравнение наших результатов со всеми доступными экспериментальными данными. В целом получено хорошее согласие между ними.

Ключевые слова: первопринципные расчеты, нанотрубка, хиральный угол, диаметр нанотрубки, запрещенная щель

Введение

Совершенно необычные физико-химические свойства углеродных НТ позволяют им более 25 лет находиться в центре повышенного внимания исследователей [1,2]. Это связано с их удивительным разнообразием и, в особенности, с многочисленными возможностями технологических применений [3,4].

Идеальная однослойная НТ представляет собой свернутую в цилиндр поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых находятся атомы углерода (графитовая плоскость). Ее свойства определяются хиральностью, зависящей от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси НТ. Обозначается хиральность набором символов (m,n) , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совместиться с началом координат. Для удобства вводится также понятие угла хиральности θ :

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}. \quad (1)$$

Два вида НТ отличаются относительной простотой: а) типа «зигзаг» с хиральными индексами $(n,0)$, $\theta = 0$; б) типа «кресло» с индексами (n,n) , $\theta = 30^\circ$. Все остальные НТ с индексами (m,n) , для которых $0 < \theta < 30^\circ$, относятся к классу хиральных.

Уже первые расчеты зонной структуры, выполненные полуэмпирическим методом сильной связи [5], показали, что те НТ, для которых разность $(n - m)$

кратна трем, обладают металлической проводимостью, а остальные две трети являются полупроводниками. Иными словами, если остаток $k = (n - m) \bmod 3$ принимает значения 1 или 2, то НТ обладает полупроводниковой проводимостью, а если $k = 0$, – то металлической.

В нашей предыдущей работе [6] были выполнены неэмпирические расчеты электронных и структурных свойств углеродных НТ типа «зигзаг». Полученные расчетные значения ширины запрещенных щелей E_g хорошо описывались приведенным простым аналитическим выражением. Настоящая статья является продолжением [6], но объектом выбраны более сложные НТ – хиральные. Цель данной работы – систематическое исследование электронных и структурных свойств хиральных углеродных НТ. Главное внимание при этом уделено определению значений ширины запрещенной щели E_g .

Метод расчета

Электронное строение одномерных наноструктур рассчитывали в рамках теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн (PAW) [7], программный пакет VASP (Vienna *ab initio* simulation package). Для обменно-корреляционного потенциала использовали обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation (GGA)) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzerhof [8]. В качестве псевдопотенциалов применяли стандартные псевдопотенциалы VASP. Число разбиений при интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна в расчетах выбирали равным 22, что соответствует набору k -точек в этой зоне $1 \times 1 \times 43$, а использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствует энергии 400 eV.

В результате самосогласованных расчетов находили оптимизированные позиции всех атомов и полную энергию системы, а затем рассчитывали зонную структуру соединения, плотность электронных состояний и т.д. При этом уровень Ферми всегда принимали за начало отсчета энергии. В процессе оптимизации выполняли требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше, чем 1 eV/nm. Поскольку атомы С соседних НТ находятся на расстоянии не менее 1.4 nm, взаимодействие между ними не существенно. Для примера на рис. 1 представлена наименьшая (количество атомов в элементарной ячейке $N = 112$) из рассматриваемых ниже хиральная НТ с индексами (8,4).

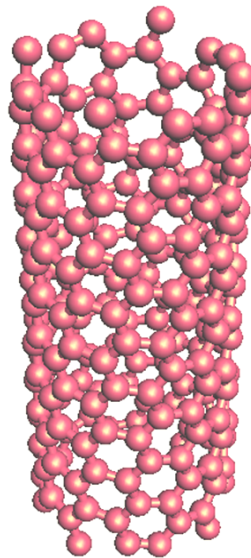


Рис. 1. Хиральная нанотрубка с индексами (8,4)

Результаты и их обсуждение

Первопринципные расчеты электронных свойств хиральных НТ довольно сложны (много атомов в элементарной ячейке) и для трубок диаметром $D > 0.8$ nm в литературе не встречаются. Именно начиная с такого диаметра, эффекты кривизны поверхности НТ не играют определяющей роли в установлении их электронных свойств [6].

В табл. 1 отражены результаты наших расчетов зонной структуры 8 различных хиральных НТ. Отметим, что для каждой трубки проводили оптимизацию постоянной решетки вдоль оси трансляции C , т.е. находили такую длину постоянной решетки, при которой полная энергия трубки минимальна.

Таблица 1

Структурные параметры и ширина запрещенной щели E_g хиральных нанотрубок

(m,n)	N	C , nm	D , nm	E_g , eV
(8,4)	112	1.1308	0.837	0.812
(12,8)	304	1.8629	1.373	0.519
(15,5)	260	1.5411	1.419	0.489
(14,7)	196	1.1310	1.459	0.484
(10,2)	248	2.3783	0.881	0.897
(12,4)	208	1.5406	1.138	0.678
(10,5)	140	1.1303	1.045	0.731
(16,8)	224	1.1318	1.655	0.451

Зонная структура НТ (8,4) показана на рис. 2. Отметим, что потолок валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в точке Γ , т.е. запрещенная щель прямая. То же имеет место и в других хиральных НТ.

В работе [6] представлено аналитическое выражение (4) для E_g НТ типа «зигзаг». Путем введения в последнее слагаемое этого выражения множителя $\cos 3\theta$ (следуя [8]) осуществляли учет хиральности:

$$E_g^f = 0.743 \left[\frac{1}{D} + (-1)^k \cos 3\theta \frac{0.138}{kD^2} \right]. \quad (2)$$

В табл. 2 приведены значения E_g^f для тех же 8 вариантов хиральных НТ, результаты расчетов которых представлены в табл. 1. Наибольшее различие между энергиями неэмпирических расчетов и полученными по формуле (2) порядка 1%. Поэтому

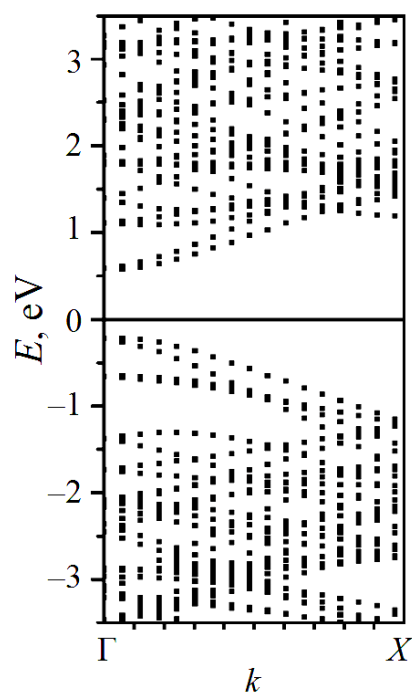


Рис. 2. Зонная структура хиральной нанотрубки (8,4)

трудоемкие первопринципные расчеты для получения энергии запрещенной щели удобно заменить оценками по простой формуле (2). Тем более, что для НТ с тысячами атомов в элементарной ячейке провести неэмпирические расчеты практически невозможно. Заметим, что выражение (2) пригодно для определения величины E_g любых полупроводниковых углеродных НТ – не только хиральных, но и типа «зигзаг».

Таблица 2

E_g^f хиральных нанотрубок согласно выражению (2)

(m,n)	k	θ , deg	D , nm	E_g^f	$E_g - E_g^f$
				eV	
(8,4)	1	19.1	0.837	0.809	0.003
(12,8)	1	23.4	1.373	0.523	-0.004
(15,5)	1	13.9	1.419	0.486	0.003
(14,7)	1	19.1	1.459	0.483	0.001
(10,2)	2	9.0	0.881	0.902	-0.005
(12,4)	2	13.9	1.138	0.682	-0.004
(10,5)	2	19.1	1.045	0.736	-0.005
(16,8)	2	19.1	1.655	0.456	-0.005

Сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными

Наибольшее количество опытных данных (9 вариантов, см. табл. 3) приведено в одной из первых работ по определению запрещенных зон в НТ [10]. Авторы измерили хиральные углы, диаметры и ширину запрещенных щелей трубок. Наличие этих данных позволяет восстановить хиральные индексы НТ. Обычно есть два-три варианта индексов, которые соответствуют экспериментальным значениям углов и диаметров, и из них выбирают подходящий.

В работах [11,12] авторы сами выбрали подходящие хиральные наборы индексов (m,n) (соответственно варианты 10 и 11, 12 в табл. 3). Имея величины диаметра НТ и хирального угла, соответствующие выбранным индексам (m,n) , по формуле (2) получаем значения E_g^f . Нужно заметить, что все экспериментальные величины в работах [10–12] имеют большую погрешность измерений: хиральный угол $\theta \sim \pm 1^\circ$; диаметр НТ $D \sim \pm 0.1$ nm; ширина запрещенной щели $E_g^{\text{exp}} \sim \pm 0.05$ eV. Учитывая эти погрешности, можно утверждать, что во всех вариантах, кроме 3-го, получено хорошее согласие с экспериментом. Относительно варианта 3 предположим, что в статье [10] случайно приведено ошибочное значение E_g^{exp} , выпадающее из ряда других данных. Действительно, при диаметре НТ 2.0 nm интервал между минимальным и максимальным значениями E_g согласно выражению (2) будет [0.346–0.384 eV], и это очень далеко от величины 0.5 eV, указанной в [10].

Таблица 3

Сравнение экспериментальных данных [10–12]
и результатов нашего расчета по выражению (2)

Номер варианта	Эксперимент			Расчет				
	θ , deg	D , nm	E_g^{exp} , eV	(m,n)	θ , deg	D , nm	N	E_g^f , eV
1	5	1.4	0.55	(16,2)	5.8	1.338	548	0.58
2	26	1.4	0.6	(11,9)	26.7	1.358	1204	0.55
3	23	2.0	0.5	(18,11)	22.1	1.985	2572	0.36
4	6	1.2	0.65	(13,2)	7.1	1.104	796	0.71
5	26	1.4	0.5	(12,10)	27.0	1.494	728	0.5
6	21	1.4	0.55	(13,8)	22.2	1.437	1348	0.53
7	14	1.2	0.6	(13,5)	15.6	1.260	1036	0.61
8	24	1.3	0.6	(11,7)	22.7	1.230	988	0.58
9	14	1.9	0.4	(21,7)	13.9	1.985	364	0.38
10	–	–	0.8	(13,–1)	4.0	0.981	628	0.81
11	–	–	0.75	(14,–3)	11.7	1.000	652	0.78
12	–	–	0.7	(12,–1)	4.3	0.903	532	0.70

Примечания: 1. Варианты 1–9 взяты из источника [10], вариант 10 – из [11], 11 и 12 – из [12].

2. В графе «расчет» представлены полученные нами результаты.

Отметим также, что из всех 12 рассмотренных хиральных НТ только для трубки с индексами (21,7), имеющей 364 атома в элементарной ячейке, может быть, в принципе, проведен неэмпирический расчет электронных свойств.

Заключение

В рамках теории функционала плотности выполнены неэмпирические расчеты электронных и структурных свойств 8 углеродных хиральных НТ. Полученные величины E_g хорошо описываются приведенным в статье аналитическим выражением (2). Поэтому трудоемкие первопринципные расчеты для получения ширины запрещенной щели удобно заменять оценками по такому простому выражению. Это позволило провести сравнение наших результатов со всеми доступными экспериментальными данными. В целом получено хорошее согласие между ними.

1. А.В. Елецкий, УФН **177**, 233 (2007).
2. М.В. Харламова, УФН **183**, 1145 (2013).
3. П.Н. Дьячков, Электронные свойства и применение нанотрубок, БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва (2011).
4. J.-C. Charlier, X. Blase, S. Roche, Rev. Mod. Phys. **79**, 677 (2007).
5. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett. **60**, 2204 (1992).
6. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, ФТВД **28**, № 2, 90 (2018).
7. G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. **B48**, 13115 (1993).

8. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
9. H. Yorikawa, S. Muramatsu, Phys. Rev. **B52**, 2723 (1995).
10. J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, Nature **391**, 59 (1998).
11. L.C. Venema, V. Meunier, Ph. Lembin, C. Dekker, Phys. Rev. **B61**, 2991 (2000).
12. T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C.H. Lieber, Nature **391**, 62 (1998).

V.G. Boutko, A.A. Gusev

WIDTH OF THE FORBIDDEN GAP IN CHIRAL CARBON NANOTUBES

In the framework of the density functional theory, *ab initio* calculations of the electronic properties of 8 semiconductor chiral carbon nanotubes were performed. The obtained calculated values of the energy gaps E_g are surprisingly accurately described by the analytical expression given in the article for chiral carbon nanotubes. A comparison of our results with all the available experimental data was done. Overall, a good agreement is obtained between them.

Keywords: *ab initio* calculations, nanotube, chiral angle, nanotube diameter, forbidden gap

Fig. 1. Chiral nanotube with indices (8.4)

Fig. 2. Band structure of chiral nanotube (8.4)

Авторский указатель за 2018 год

Cygan S. (см. Урбанович В.С.)	4	5
Jaworska L. (см. Урбанович В.С.)	4	5
Krasnyuk I.B. Wave packets of turbulent type in nonlinear boundary problems of quantum mechanics.....	3	75
Matovic B. (см. Урбанович В.С.)	4	5
Rosmus M. (см. Урбанович В.С.)	4	5
Алибеков А.Г. (см. Мельникова Н.В.)	3	5
Алибеков А.Г. (см. Сайпулаева Л.А.)	2	5
Бережная Л.В. (см. Терехов С.А.)	3	31
Бойло И.В. Эффект резистивных переключений в манганитах лантана с нелинейностью во взаимосвязи между локальным сопротивлением и дефицитом кислорода.....	1	96
Бокучава Г.Д. (см. Прокофьева О.В.)	1	13
Бондарук А.В. (см. Михайлов В.И.)	2	52
Букин Г.В. (см. Дроботько В.Ф.)	4	22
Бурховецкий В.В. (см. Николаенко Ю.М.)	4	78
Бурховецкий В.В. (см. Сенникова Л.Ф.)	2	12
Бутько В.Г., Гусев А.А. Запрещенная щель в электронных спектрах углеродных нанотрубок типа «зигзаг»	2	90
Бутько В.Г., Гусев А.А. Ширина запрещенной щели в хиральных углеродных нанотрубках	4	122
Варюхин В.Н. (см. Дроботько В.Ф.)	4	22
Варюхин В.Н. (см. Терехов С.В.)	1	5
Варюхин Д.В. (см. Таряник Н.В.)	1	118
Варюхин Д.В. (см. Федюк Д.О.)	3	113
Варюхин Д.В., Постол П.Н. Крепление криогенных емкостей в криостатах.....	3	108
Варюхин Д.В., Постол П.Н. Термостат для работы скважинного прибора в высокотемпературных скважинах	1	105
Варюхин Д.В., Таряник Н.В., Федюк Д.О., Сухой В.В. Повышение стабильности магнитного поля короткозамкнутого сверхпроводникового соленоида	2	121
Васильев С.В., Парфений В.И., Цветков Т.В., Ткач В.И. Связь между характеристиками нестационарности процесса зарождения кристаллов в металлических стеклах	4	66
Власенко А.Ю. (см. Хачатурова Т.А.)	3	24
Волкова Г.К. (см. Сенникова Л.Ф.)	2	12
Гаджиалиев М.М. (см. Мельникова Н.В.)	3	5

Гаджиалиев М.М. (см. Сайпулаева Л.А.).....	2	5
Галинский М.К., Румянцев В.В. Формирование трехмерной интерференционной картины излучения лазерного источника	4	114
Гангало А.Н. (см. Сенникова Л.Ф.).....	2	12
Гладковский С.В. (см. Эфрос Б.М.).....	4	16
Глазунова В.А. (см. Сенникова Л.Ф.)	2	12
Головинов В.П. (см. Дроботько В.Ф.).....	4	22
Головчан А.В. (см. Грибанов И.Ф.).....	3	13
Горбенко Е.Е. (см. Пилипенко Е.А.)	1	30
Горбенко Е.Е. (см. Пилипенко Е.А.)	2	28
Гребнева Е.А. Обзор полимеразно-таутомерных моделей мишенного ультрафиолетового мутагенеза при синтезе, склонном к ошибкам, и SOS-синтезе двунитевой ДНК, содержащей <i>цис-син</i> циклобутановые тиминовые димеры.....	2	98
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 $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$	3	13
Григорьев С.В. (см. Урбанович В.С.)	4	5
Гуменник К.В. (см. Румянцев В.В.)	1	87
Гуров Д.А. (см. Румянцев В.В.).....	1	87
Гусев А.А. (см. Бутько В.Г.)	2	90
Гусев А.А. (см. Бутько В.Г.)	4	122
Давыдейко Н.В. (см. Михайлов В.И.).....	2	52
Давыдова И.М., Мельник Т.Н. Сегрегация и латеральное взаимодействие примесей в многослойных пленках	2	81
Довгий В.Т. (см. Михайлов В.И.)	2	52
Дорошкевич А.С. (см. Прокофьева О.В.).....	1	13
Дрипан П.С., Шажко Я.В. Математическая модель процесса динамической установки анкера в направляющий шпур меньшего диаметра, пробуренный в породном массиве	3	98
Дроботько В.Ф., Варюхин В.Н., Букин Г.В., Соколов С.А., Головинов В.П. Влияние условий экстракции сверхвысоким давлением на выход масла из семян энотеры двулетней.....	4	22
Заворотнев Ю.Д., Томашевская Е.Ю. Пространственный резонанс магнитного момента в кристаллах	2	42
Запорожец В.Д. (см. Грибанов И.Ф.).....	3	13
Захвалинский В.С. (см. Мельникова Н.В.)	3	5
Захвалинский В.С. (см. Сайпулаева Л.А.)	2	5
Изотов А.И., Кильман Г.В., Шалаев Р.В. Лабораторная установка для работы со сверхкритическими флюидами.....	1	112
Исламов А.Х. (см. Прокофьева О.В.)	1	13
Каменев В.И. (см. Грибанов И.Ф.)	3	13

Каменев В.И. (см. Михайлов В.И.)	2	52
Касьян Н.Н., Петренко Ю.А., Стариков Г.П. Особенности механизма формирования нагрузки на крепь выработок в условиях глубоких шахт	4	39
Кильман Г.В. (см. Изотов А.И.)	1	112
Клищенко Л.Д. (см. Грибанов И.Ф.)	3	13
Коваленко О.В., Рассолов С.Г. Кинетика процесса кристаллизации аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в широком диапазоне скоростей нагрева	1	76
Коледов В.В. (см. Грибанов И.Ф.)	3	13
Коледов В.В. (см. Метлов Л.С.)	1	46
Конакова И.П. (см. Эфрос Б.М.)	1	23
Корнеевец А.С. (см. Николаенко Ю.Н.)	4	78
Кравченко А.В. (см. Стариков Г.П.)	3	40
Кравченко З.Ф. (см. Михайлов В.И.)	2	52
Кулик Н.Н. (см. Михайлов В.И.)	2	52
Легенький Ю.А. (см. Михайлов В.И.)	2	52
Лимановский А.И. (см. Терехов С.В.)	3	65
Линник А.И. (см. Михайлов В.И.)	2	52
Макмак И.М. (см. Терехов С.А.)	3	31
Малашенко В.В., Малашенко Т.И. Динамическое взаимодействие структурных дефектов в металлах и сплавах при воздействии лазерных импульсов	4	108
Малашенко Т.И. (см. Малашенко В.В.)	4	108
Маренкин С.Ф. (см. Мельникова Н.В.)	3	5
Маренкин С.Ф. (см. Сайпулаева Л.А.)	2	5
Мельник Т.Н. (см. Давыдова И.М.)	2	81
Мельник Т.Н. (см. Терехов С.В.)	1	5
Мельникова Н.В. (см. Сайпулаева Л.А.)	2	5
Мельникова Н.В., Маренкин С.Ф., Сайпулаева Л.А., Тебенков 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	3	5
Метлов Л.С., Коледов В.В., Шавров В.Г. Магнитоструктурные фазовые переходы в сплавах Гейслера	1	46
Метлов Л.С., Петренко А.Г. Динамические и релаксационные уравнения для магнитных и структурных фазовых переходов	3	46
Метлов Л.С., Пойманов В.Д. Структурные и магнитные переходы в материалах с кубической структурой	1	62
Мирошниченко С.В. Управление деформированным состоянием заготовок при многоцикловом реверсивном выдавливании	2	20
Митюк В.И. (см. Грибанов И.Ф.)	3	13

Михайлов В.И., Довгий В.Т., Линник А.И., Кравченко З.Ф., Каменев В.И., Кулик Н.Н., Бондарук А.В., Легенький Ю.А., Давыдейко Н.В. Магнитные и диэлектрические свойства композиционных мультиферроиков $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$	2	52
Моллаев А.Ю. (см. Мельникова Н.В.)	3	5
Моллаев А.Ю. (см. Сайпулаева Л.А.)	2	5
Николаенко Ю.М., Бурховецкий В.В., Корнеевец А.С., Эфрос Н.Б., Решидова И.Ю. О точности оценки толщины эпитаксиальных пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ по SEM-изображению поперечного скола пленочных структур	4	78
Нисс В.С. (см. Урбанович В.С.)	4	5
Парфений В.И. (см. Васильев С.В.)	4	66
Петренко А.Г. (см. Метлов Л.С.)	3	46
Петренко А.Г. (см. Терехов С.В.)	1	5
Петренко Ю.А. (см. Касьян Н.Н.)	4	39
Пилипенко Е.А., Троицкая Е.П., Горбенко Е.Е. <i>Ab initio</i> теория фазовых переходов в сжатых кристаллах ряда Ne–Xe	1	30
Пилипенко Е.А., Троицкая Е.П., Горбенко Е.Е. Неэмпирические уравнения состояния легких кристаллов инертных газов	2	28
Пойманов В.Д. (см. Метлов Л.С.)	1	62
Постол П.Н. (см. Варюхин Д.В.)	1	105
Постол П.Н. (см. Варюхин Д.В.)	3	108
Прилепо Д.В. (см. Прокофьева О.В.)	1	13
Прокофьева О.В., Прилепо Д.В., Бокучава Г.Д., Исламов А.Х., Сапронов А.Н., Дорошкевич А.С. Формирование в металлах внутренней архитектуры с субмикро- и крупнокристаллическими компонентами методом винтовой экструзии	1	13
Прохоров А.А., Черныш Л.Ф., Прохоров А.Д. Ион Co^{2+} в монокристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$	2	60
Прохоров А.Д. (см. Прохоров А.А.)	2	60
Радюш Ю.В. (см. Тарасенко Т.Н.)	4	50
Рассолов С.Г. (см. Коваленко О.В.)	1	76
Решидова И.Ю. (см. Николаенко Ю.М.)	4	78
Румянцев В.В. (см. Галинский М.К.)	4	114
Румянцев В.В., Федоров С.А., Гуменник К.В., Гуров Д.А. Спектр электромагнитных возбуждений в неидеальной цепочке микропор в условиях однородной упругой деформации	1	87
Сайпулаева Л.А. (см. Мельникова Н.В.)	3	5
Сайпулаева Л.А., Алибеков А.Г., Маренкин С.Ф., Мельникова Н.В., Захвалинский В.С., Гаджиалиев М.М., Моллаев А.Ю., Эфендиева Т.Н., Федорченко И.В. Электрические свойства и гальваномагнитные эффекты в $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ (20 mass%) при высоких давлениях	2	5

Сапронов А.Н. (см. Прокофьева О.В.).....	1	13
Сенникова Л.Ф., Ткаченко В.М., Гангало А.Н., Бурховецкий В.В., Волкова Г.К., Глазунова В.А. Оценка деформационной порис- тости и физико-механических свойств меди М0б после различ- ных схем равноканального углового прессования	2	12
Сиваченко А.П. (см. Грибанов И.Ф.)	3	13
Соколов С.А. (см. Дроботько В.Ф.)	4	22
Стариков Г.П. (см. Касьян Н.Н.)	4	39
Стариков Г.П., Шажко Я.В., Худолей О.Г., Кравченко А.В. Методические основы определения давления и газоносности угольных пластов	3	40
Суханова Г.В. (см. Мельникова Н.В.).....	3	5
Сухой В.В. (см. Варюхин Д.В.)	2	121
Тарасенко Т.Н., Радюш Ю.В., Янушкевич К.И. Сосуществова- ние ферромагнитных и зарядовых неоднородностей в $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15-0.3$) в парамагнитной области температур	4	50
Таряник Н.В. (см. Варюхин Д.В.).....	2	121
Таряник Н.В. (см. Федюк Д.О.)	3	113
Таряник Н.В., Варюхин Д.В., Федюк Д.О. Измерение критиче- ских параметров сверхпроводниковых соленоидов при темпера- турах выше 4.2 К	1	118
Тебеньков А.В. (см. Мельникова Н.В.).....	3	5
Терехов С.А., Бережная Л.В., Макмак И.М., Филимонов Г.Г. Эффект влияния давления на магнетизм молекулярноподобных соединений.....	3	31
Терехов С.В. Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$	1	54
Терехов С.В. Физико-геометрические характеристики гиперпро- странства. VI. Закон сохранения физической величины и закон изменения ее потока	2	74
Терехов С.В., Варюхин В.Н., Мельник Т.Н., Петренко А.Г., Юрченко В.М. Термодинамическая концепция неравновесности. III. Реакция системы. Возникновение иерархий	1	5
Терехов С.В., Лимановский А.И. «Фаза пустоты» и размытый фазовый переход	3	65
Ткач В.И. (см. Васильев С.В.).....	4	66
Ткаченко В.М. (см. Сенникова Л.Ф.)	2	12
Томашевская Е.Ю. (см. Заворотнев Ю.Д.).....	2	42
Троицкая Е.П. (см. Пилипенко Е.А.)	1	30
Троицкая Е.П. (см. Пилипенко Е.А.)	2	28
Тютенко В.С. (см. Эфрос Б.М.)	1	23
Тютенко В.С. (см. Эфрос Б.М.)	4	16

Урбанович В.С., Шипило Н.В., Jaworska L., Cygan S., Rosmus M., Matovic V., Григорьев С.В., Нисс В.С. Влияние дисперсности порошка карбида бора и режимов спекания под высоким давлением на микроструктуру и свойства полученной керамики	4	5
Федоров С.А. (см. Румянцев В.В.)	1	87
Федорченко И.В. (см. Сайпулаева Л.А.)	2	5
Федюк Д.О. (см. Варюхин Д.В.)	2	121
Федюк Д.О. (см. Таряник Н.В.)	1	118
Федюк Д.О., Варюхин Д.В., Таряник Н.В. Сверхпроводниковая магнитная система с однородным магнитным полем	3	113
Филимонов Г.Г. (см. Терехов С.А.)	3	31
Хачатурова Т.А., Власенко А.Ю. Влияние давления на дифференциальную проводимость туннельных контактов с ферромагнитным электродом	3	24
Христов А.В. (см. Шелест В.В.)	3	54
Худолей О.Г. (см. Стариков Г.П.)	3	40
Цветков Т.В. (см. Васильев С.В.)	4	66
Червинский Д.А. (см. Шелест В.В.)	3	54
Червинский Д.А. (см. Шелест В.В.)	4	83
Черныш Л.Ф. (см. Прохоров А.А.)	2	60
Шавров В.Г. (см. Метлов Л.С.)	1	46
Шажко Я.В. (см. Дрипан П.С.)	3	98
Шажко Я.В. (см. Стариков Г.П.)	3	40
Шалаев Р.В. (см. Изотов А.И.)	1	112
Шаповалов В.А. Электронный парамагнитный резонанс трехвалентного хрома Cr^{3+} в монокристаллах литий-галлиевой шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$	2	68
Шелест В.В., Христов А.В., Червинский Д.А. Особенности влияния ангармонизма на устойчивость равновесного состояния однородной системы в концепции термодинамики	3	54
Шелест В.В., Червинский Д.А. Применение исчисления дифференциальных внешних форм в термодинамике. II. Определение соотношений между термодинамическими коэффициентами на основе исчисления внешних дифференциальных форм	4	83
Шипило Н.В. (см. Урбанович В.С.)	4	83
Эфендиева Т.Н. (см. Сайпулаева Л.А.)	2	5
Эфрос Б.М., Гладковский С.В., Тютенко В.С., Эфрос Н.Б. Влияние баротермомеханической обработки на фазовый состав, структуру и свойства метастабильных $(\gamma + \epsilon)\text{-Fe-Mn}$ -сталей	4	16
Эфрос Б.М., Конакова И.П., Эфрос Н.Б., Тютенко В.С. Влияние теплой гидроэкструзии на структуру и свойства композитов на основе алюминиевых сплавов	1	23
Эфрос Н.Б. (см. Николаенко Ю.М.)	4	16

Эфрос Н.Б. (см. Эфрос Б.М.).....	1	23
Эфрос Н.Б. (см. Эфрос Б.М.).....	4	16
Юрченко В.М. (см. Терехов С.В.).....	1	5
Янушкевич К.И. (см. Тарасенко Т.Н.)	4	50

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 25.12.2018 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 10.76. Уч.-изд. л. 12.07. Тираж 100 экз. Зак. № . Цена свободная.