

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 30
2 2020

Содержание

<i>ШЕЛЕСТ В.В., ЧЕРВИНСКИЙ Д.А.</i> Применение исчисления дифференциальных форм в термодинамике. V. Аспекты применения внешних дифференциальных форм к системам с переменным числом частиц	5
<u>ТРОИЦКАЯ Е.П.</u> , <i>ПИЛИПЕНКО Е.А., ГОРБЕНКО Е.Е.</i> Влияние трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов на энергию нулевых колебаний сжатых кристаллов Ag, Kr и Xe	39
<i>МЕТЛОВ Л.С., КОЛЕДОВ В.В., ШАВРОВ В.Г., ЗАВОРОТНЕВ Ю.Д., ТЕХТЕЛЕВ Ю.В.</i> Теория движения доменных границ в структурных фазовых переходах первого рода в системах с многоминимумным потенциалом	56
<i>СЕННИКОВА Л.Ф., ТКАЧЕНКО В.М., ГАНГАЛО А.Н., МОРОЗ Т.Т.</i> Влияние разных схем комбинированной пластической деформации на физико-механические свойства меди марки М06.....	65
<i>ПУШИН В.Г., КУРАНОВА Н.Н., ПУШИН А.В., СВИРИД А.Э., УСТЮГОВ Ю.М.</i> О возможности пластификации поликристаллических сплавов системы Cu–Al–Ni с эффектом памяти формы при высокотемпературной изотермической осадке на большие степени.....	73

<i>ЛИХТЕНШТЕЙН И.Я., ШЕМЧЕНКО Е.И., ГЛАЗУНОВА В.А.</i> Особенности структуры пленок $CN_x:Eu_yO_z$, полученных с помощью магнетрона постоянного тока	81
<i>РУДЕНКО Е.А., ЗАКАРЛЮКА С.В., ГОНЧАРОВ В.Е., ЮРЧЕНКО Ю.И., БУДАКВА С.А.</i> Упругое растяжение неплоских полос при синусоидальном законе распределения напряжений	88
<i>ДРОБОТЬКО В.Ф., МЯСНИКОВА Л.П., МАРИХИН В.А., ПИСЬМЕНОВА Н.Е., ТЕРЕХОВ С.А., БОРЗЕНКО А.П.</i> <i>In situ</i> изучение высокотемпературной рентгеновской дифракции в насцентном порошке сверхвысокомолекулярного полиэтилена	98
<i>ПЕТРЕНКО Ю.А., ШАЖКО Я.В., СОЛОВЬЕВ Г.И., КАСЬЯНЕНКО А.Л.</i> Особенности деформирования пород почвы выработки глубоких шахт при наличии в ее текстуре прочного слоя	112

Contents

<i>SHELEST V.V., CHERVINSKII D.A.</i> Application of calculation of differential forms to thermodynamics. V. Aspects of the use of external differential forms applications in the analysis of the systems with changeable particles number.....	5
<u>TROITSKAYA E.P.</u> , <i>PILIPENKO E.A., GORBENKO Ie.Ie.</i> Effect of three-body interaction and deformation of the electron shells of atoms on the zero-point energy of compressed Ar, Kr and Xe crystals.	39
<i>METLOV L.S., KOLEDON V.V., SHAVROV V.G., ZAVOROTNEV Yu.D., TEHTELEV Yu.V.</i> The theory of the motion of domain walls in the first-order structural phase transitions in systems with a multi-minimum potential	56
<i>SENNIKOVA L.F., TKATCHENKO V.M., GANGALO A.N., MOROZ T.T.</i> Effect of different schemes of combined plastic deformation on physical and mechanical properties of copper M06.....	65
<i>PUSHIN V.G., KURANOVA N.N., PUSHIN A.V., SVIRID A.E., USTYUGOV Yu.M.</i> On the possibility of plastification of polycrystalline alloys of the Cu–Al–Ni system with shape memory effect at high-temperature isothermal upsetting to high degrees	73

<i>LIECHTENSTEIN I.Ya., SHEMCHENKO E.I., GLAZUNOVA V.A.</i> Features of the structure of the $CN_x:Eu_yO_z$ films produced with using of a DC-magnetron	81
<i>RUDENKO E.A., ZAKARLYUKA S.V., GONCHAROV V.E., YURCHENKO Y.I., BUDAKVA S.A.</i> Elastic tension of non-flat strips under stresses of sinusoidal distribution	88
<i>DROBOTKO V.F., MYASNIKOVA L.P., MARIKHIN V.A., PIS'MENOVA N.E., TEREKHOV S.A., BORZENKO A.P.</i> <i>In situ</i> study of high temperature X-ray diffraction of nascent ultra-high molecular weight polyethylene powder	98
<i>PETRENKO Yu.A., SHAZHKO Ya.A., SOLOVYOV G.I., KASYANENKO A.L.</i> Features of deformation of soil rocks of deep mine workings in the presence of a strong layer in the texture	112

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 ФОРМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ.

V. АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ К СИСТЕМАМ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

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

Статья поступила в редакцию 20 января 2020 года

Продemonстрированы методологические аспекты такой математической дисциплины, как исчисление внешних дифференциальных форм. Показано, что язык данного математического аппарата позволяет описывать физические свойства конденсированной среды в рамках термодинамических концепций не менее последовательно, чем это делается традиционными математическими методами.

Ключевые слова: внешние дифференциальные формы, термодинамические силы и координаты, термодинамические коэффициенты, калориметрические коэффициенты

Введение

В последнее время при изучении конденсированного состояния вещества, подверженного различным возмущающим его факторам, и в связи с развитием экспериментальных и теоретических исследований, проводимых на стыке различных научных направлений, значительный интерес представляют работы, связанные с фундаментальным подходом, который позволяет с нетрадиционной точки зрения взглянуть на известные закономерности поведения вещества и прогнозировать явления, ранее не изучавшиеся [1–10].

В таком аспекте мотивация использования соответствующей математической дисциплины и ее актуальность обусловлены стремлением найти наиболее эффективные математические средства и способы для описания фундаментальных свойств вещества. Это наглядно показано в данной статье при исследовании систем с переменным числом частиц методами внешних дифференциальных форм.

Цель работы – продемонстрировать методологические аспекты применения аппарата исчисления внешних дифференциальных форм в физике на примере термодинамики. В частности, получить соотношения между термодинамическими коэффициентами для систем с переменным числом частиц. Показать, что принципы, на которых основывается применение внешних дифференциальных форм, расширяют возможности получения термодинамических связей между коэффициентами, характеризующими физические

свойства систем, и являются более эффективными по сравнению с прямыми дифференциальными формами.

1. Уравнение Гиббса–Дюгема в исчислении внешних дифференциальных форм и его решения

Уравнение Гиббса–Дюгема [1,2] в исчислении внешних дифференциальных форм представляет собой комбинацию 1-форм для интенсивных термодинамических величин с коэффициентами из экстенсивных переменных (см. прил. 1–3). По форме оно совпадает с выражением в прямом дифференциальном исчислении (с заменой прямого дифференциального оператора d на оператор внешнего дифференцирования \tilde{d}) [4–7]. Наиболее простой вид это уравнение имеет в случае однокомпонентной системы с переменным числом частиц:

$$S\tilde{d}T - V\tilde{d}P + N\tilde{d}\mu = 0. \quad (1.1)$$

Для удельных величин это соотношение приобретает вид

$$s\tilde{d}T - v\tilde{d}P + \tilde{d}\mu = 0. \quad (1.2)$$

Здесь $s = S/N$, $v = V/N$, а 0-форма химического потенциала является функцией $\mu = \mu(T, P)$ от температуры T и давления P .

Под действием на равенства (1.1) и (1.2) оператором внешнего дифференцирования \tilde{d} . В результате стандартных преобразований [3–7] получим уравнения, связывающие 2-формы:

$$\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T - \tilde{d}V \wedge \tilde{d}P + \tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu = 0, \quad (1.3)$$

$$\tilde{d}s \wedge \tilde{d}T - \tilde{d}v \wedge \tilde{d}P = 0. \quad (1.4)$$

Соотношение (1.4) можно переписать в виде равенства

$$\tilde{d}s \wedge \tilde{d}T = \tilde{d}v \wedge \tilde{d}P. \quad (1.5)$$

Из соотношения (1.5), связывающего относительные экстенсивные и абсолютные интенсивные переменные, следует [5–7], что якобиан перехода от тепловых переменных к механическим равен единице:

$$\frac{\partial(v, P)}{\partial(s, T)} = 1. \quad (1.6)$$

Очевидно, что из уравнения (1.3) при $N = \text{const}$ получим аналогичное уравнению (1.4) равенство

$$\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T = \tilde{d}V \wedge \tilde{d}P, \quad (1.7)$$

связывающее абсолютные величины. Отсюда вытекают аналогичные (1.6) калибровочные соотношения

$$\begin{aligned} \partial(V, P)/\partial(S, T) &= 1, \\ \partial(S, T)/\partial(V, P) &= 1. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Их доказательства приведены в работах [5–7].

Отметим, что равенство (1.8) может быть получено из (1.3) при условиях либо $N = \text{const}$, либо $\mu = \text{const}$.

При другом выборе величин, являющихся постоянными, из (1.3) следуют еще два соотношения, равносильных (1.5). Так, при $S = \text{const}$ либо $T = \text{const}$ получаем

$$\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P = \tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu \quad (1.9)$$

либо

$$\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T = -\tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu. \quad (1.10)$$

Доказательства калибровочных соотношений

$$\begin{aligned} \partial(V, P) / \partial(N, \mu) &= 1, \\ \partial(N, \mu) / \partial(V, P) &= 1 \end{aligned} \quad (1.11)$$

и

$$\begin{aligned} \partial(S, T) / \partial(N, \mu) &= -1, \\ \partial(N, \mu) / \partial(S, T) &= -1, \end{aligned} \quad (1.12)$$

следующих из равенств (1.9) и (1.10), даны в прил. 1.

Из уравнения Гиббса–Дюгема следует, что интенсивные переменные (так называемые термодинамические силы) взаимозависимы. Другими словами, их 0-формы (функции) имеют вид $T = T(P, \mu)$, $P = P(T, \mu)$, $\mu = \mu(T, P)$, а 1-формы (внешние дифференциалы) соответственно равны $\tilde{d}T = (\partial T / \partial P)_\mu \tilde{d}P + (\partial T / \partial \mu)_P \tilde{d}\mu$, $\tilde{d}P = (\partial P / \partial T)_\mu \tilde{d}T + (\partial P / \partial \mu)_T \tilde{d}\mu$, $\tilde{d}\mu = (\partial \mu / \partial T)_P \tilde{d}T + (\partial \mu / \partial P)_T \tilde{d}P$. Очевидно, из уравнения (1.1) при $\mu = \text{const}$, $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ можно определить соответственно отношения S/V , S/N , V/N .

Формально это выражается через отношения 1-форм

$$S/V = \tilde{d}P / \tilde{d}T, \quad S/N = -\tilde{d}\mu / \tilde{d}T, \quad V/N = \tilde{d}\mu / \tilde{d}P. \quad (1.13)$$

Если при налагаемых условиях в каждом из соотношений (1.13) в числители правых частей подставить вышеприведенные выражения для внешних дифференциалов, то после выполнения простых преобразований с 1-формами (см. [3–7], а также прил. 1–5) получим

$$S/V = \tilde{d}P / \tilde{d}T = (\partial P / \partial T)_\mu \tilde{d}T / \tilde{d}T = (\partial P / \partial T)_\mu, \quad (1.14)$$

$$S/N = -\tilde{d}\mu / \tilde{d}T = -(\partial \mu / \partial T)_P \tilde{d}T / \tilde{d}T = -(\partial \mu / \partial T)_P, \quad (1.15)$$

$$V/N = \tilde{d}\mu / \tilde{d}P = (\partial \mu / \partial P)_T \tilde{d}P / \tilde{d}P = (\partial \mu / \partial P)_T. \quad (1.16)$$

Соотношение (1.16) можно найти делением равенства (1.15) на (1.14) с применением метода якобианов, а именно:

$$\begin{aligned} \frac{S/N}{S/V} &= \frac{V}{N} = -\frac{(\partial\mu/\partial T)_P}{(\partial P/\partial T)_\mu} = -\frac{\partial(\mu, P)}{\partial(T, P)} \bigg/ \frac{\partial(P, \mu)}{\partial(T, \mu)} = \\ &= \frac{\partial(\mu, P)}{\partial(T, P)} \bigg/ \frac{\partial(\mu, P)}{\partial(T, \mu)} = \frac{\partial(T, \mu)}{\partial(T, P)} = \left(\frac{\partial\mu}{\partial P} \right)_T. \end{aligned}$$

2. Особые способы применения внешних дифференциальных форм для установления связей между термодинамическими производными

Способы извлечения информации о свойствах системы на основе уравнения (1.3), связывающего 2-формы, в случае, когда учитываются только тепловые и механические переменные (T, S, P, V) , продемонстрированы в [4–7]. Для монокомпонентной системы число переменных увеличивается до шести: (T, S, P, V, μ, N) . Рассмотрение многокомпонентных систем тривиально (см. прил. 4, 5).

Прямой способ работы с данным множеством переменных заключается в использовании трех переменных, выбранных из вышеуказанного множества, которые являются функциями от остальных величин (0-формами). Последовательность работы с ними приведена в прил. 2.

Еще один прием базируется на мнемоническом правиле, основанном на методе замены переменных (см. прил. 3).

Рассмотрим равенство

$$\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y = \tilde{d}z \wedge \tilde{d}t, \quad (2.1)$$

в котором пары (x, y) и (z, t) выбираются из пар (T, S) , (P, V) и (μ, N) . Затем записываем 2-форму вида $\tilde{d}\alpha \wedge \tilde{d}\beta$. Здесь пару переменных выбираем из (x, y) и (z, t) . Если уравнение (2.1) связывает механические и тепловые переменные (т.е. имеет вид (1.7)), то (α, β) выбирается из четырех пар (S, V) , (S, P) , (T, V) , (T, P) . В случае, если уравнение (2.1) имеет вид (1.9), (α, β) выбирается из пар (V, N) , (V, μ) , (P, N) , (P, μ) . И, наконец, если общему уравнению (2.1) отвечает (1.10), то выбор (α, β) осуществляется из пар (S, μ) , (S, N) , (T, μ) , (T, N) .

Мнемоническое правило заключается в замене формального отношения 2-форм на соответствующий якобиан. В общем виде это выглядит следующим образом:

$$\frac{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}\alpha \wedge \tilde{d}\beta} = \frac{\tilde{d}z \wedge \tilde{d}t}{\tilde{d}\alpha \wedge \tilde{d}\beta} \Rightarrow \frac{\partial(x, y)}{\partial(\alpha, \beta)} = \frac{\partial(z, t)}{\partial(\alpha, \beta)}. \quad (2.2)$$

Рассмотрим, например, уравнение (1.9), описывающее систему на множестве переменных (P, V, N, μ) . Поделим (формально) его на $\tilde{d}\alpha \wedge \tilde{d}\beta \equiv \tilde{d}V \wedge \tilde{d}N$ и получим

$$\frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}N} = \frac{\tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}N} \Rightarrow \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, N)} = \frac{\partial(N, \mu)}{\partial(V, N)} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_N = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_N. \quad (2.3)$$

Доказательство равенства для производных в (2.3) методом якобианов (с использованием калибровочного соотношения (1.11)) элементарно.

Аналогично задаем $\tilde{d}\alpha\Lambda\tilde{d}\beta \equiv \tilde{d}V\Lambda\tilde{d}\mu$, производя такие же действия, и будем иметь

$$\frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}\mu} = \frac{\tilde{d}N\Lambda\tilde{d}\mu}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}\mu} \Rightarrow \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, \mu)} = \frac{\partial(N, \mu)}{\partial(V, \mu)} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_V = \left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_\mu. \quad (2.4)$$

Если выберем $\tilde{d}\alpha\Lambda\tilde{d}\beta \equiv \tilde{d}P\Lambda\tilde{d}N$, то придем к цепочке равенств

$$\frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}N} = \frac{\tilde{d}N\Lambda\tilde{d}\mu}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}N} \Rightarrow \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, N)} = \frac{\partial(N, \mu)}{\partial(P, N)} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_P = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_N. \quad (2.5)$$

Наконец, выбирая $\tilde{d}\alpha\Lambda\tilde{d}\beta \equiv \tilde{d}P\Lambda\tilde{d}\mu$, получим

$$\frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}\mu} = \frac{\tilde{d}N\Lambda\tilde{d}\mu}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}\mu} \Rightarrow \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, \mu)} = \frac{\partial(N, \mu)}{\partial(P, \mu)} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_P = - \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_\mu. \quad (2.6)$$

Преобразования равенства (1.7), описывающего систему на множестве переменных (S, T, V, P) , можно выполнить как по описанной схеме, так и способами, рассмотренными в [4–7]. Это приведет к полученным в [4–7] связям между термодинамическими производными. Что касается уравнения (1.10), связывающего переменные (S, T, N, μ) , то его преобразование по данной схеме показано в прил. 3.

Если α или β выбираются не из использовавшегося нами выше множества четырех переменных, то получение результатов и проверка их другим способом имеют свои нюансы. Например, пусть $\tilde{d}\alpha\Lambda\tilde{d}\beta \equiv \tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T$. Тогда будем иметь формальное равенство

$$\frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} = \frac{\tilde{d}N\Lambda\tilde{d}\mu}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} \Rightarrow \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, T)} = \frac{\partial(N, \mu)}{\partial(P, T)} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{\partial(N, \mu)}{\partial(P, T)}. \quad (2.7)$$

Казалось бы, якобиан в (2.7) допускает два варианта преобразований. С одной стороны, если учитывать калибровочное соотношение (1.11), то получаем

$$\frac{\partial(N, \mu)}{\partial(P, T)} = \frac{\partial(N, \mu)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

т.е. в последней части (2.7) имеем тождество.

С другой стороны, если сначала использовать калибровочное соотношение (1.12), а потом – (1.7), то получаем

$$\frac{\partial(N, \mu)}{\partial(P, T)} = \frac{\partial(N, \mu)}{\partial(S, T)} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} = - \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} = - \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, T)} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Очевидно, что имеем результат, противоречащий предыдущему. Следовательно, использование калибровочного соотношения (1.12) в данном случае неуместно. Это также можно показать путем выбора 2-формы $\tilde{d}\alpha \wedge \tilde{d}\beta \equiv \tilde{d}S \wedge \tilde{d}T$, что в излагаемом примере приводит к противоречию, а именно:

$$\frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} = \frac{\tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} \Rightarrow \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} = \frac{\partial(N, \mu)}{\partial(S, T)} \Rightarrow 1 = -1.$$

Данное положение согласуется с выводами прил. 3. Другими словами, выбор калибровочного соотношения для совершения преобразований в этом формализме диктуется числом переменных той или иной природы, фигурирующих в формальном равенстве отношений 2-форм типа (2.2).

Такой формализм является частным случаем более общего варианта, когда переменные x, y, z, t образуют пары, содержащие величины различной природы (относятся к разным классам). В этом случае уравнение (2.1) в обобщенной форме имеет вид

$$\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y = J \tilde{d}z \wedge \tilde{d}t. \quad (2.8)$$

Здесь якобиан

$$J = \frac{\partial(x, y)}{\partial(z, t)}$$

не равен единице по модулю в отличие от предыдущих вариантов, где переменные в каждой из пар (x, y) и (z, t) принадлежат к разным классам. В таком случае данный формализм позволяет получать более сложные, чем ранее, формулы, связывающие термодинамические коэффициенты. Иными словами, будем исследовать формальное соотношение общего вида (см. прил. 2, 3), а именно:

$$\frac{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}\alpha \wedge \tilde{d}\beta} = J \frac{\tilde{d}z \wedge \tilde{d}t}{\tilde{d}\alpha \wedge \tilde{d}\beta}. \quad (2.9)$$

Как пример рассмотрим уравнение

$$\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S = J \tilde{d}T \wedge \tilde{d}V. \quad (2.10)$$

Соответствующий якобиан перехода $(P, S) \rightarrow (T, V)$ может быть записан в виде

$$J = \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (2.11)$$

С другой стороны, этот же якобиан может быть представлен в следующей форме:

$$J = \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (2.12)$$

Рассмотрим случай, когда переменные α и β имеют одинаковую природу. Тогда при $\alpha = P$ и $\beta = V$ получим 2-форму $\tilde{\alpha} \wedge \tilde{\beta} = \tilde{P} \wedge \tilde{V}$. Формально поделим левую и правую части (2.10) на эту 2-форму и найдем формальное равенство

$$\frac{\tilde{P} \wedge \tilde{d}S}{\tilde{P} \wedge \tilde{d}V} = J \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{P} \wedge \tilde{d}V}, \quad (2.13)$$

которое в данном формализме приобретает вид

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

и, будучи выраженным через производные, выглядит как

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = J \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V. \quad (2.14)$$

Соотношение (2.14) с учетом (2.11) и (2.12) может быть записано двумя способами: во-первых, как

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \quad (2.15)$$

и, во-вторых, как

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V. \quad (2.16)$$

Если разделить (2.15) на (2.16) и каждую производную в этих уравнениях выразить через соответствующий термодинамический коэффициент, то получим следующее соотношение:

$$\left(\frac{C_P}{C_V} \right) \left(\frac{\alpha_S}{\alpha_P} \right) \left(\frac{\beta_V}{\beta_S} \right) = -1. \quad (2.17)$$

Заметим, что из равенства якобианов (2.11) и (2.12) следует связь

$$-\frac{\beta_S}{\alpha_S} C_V = \frac{\beta_V}{\alpha_P} C_P,$$

которая есть не что иное, как эквивалент (2.17).

Если аналогично предыдущему примеру исследовать уравнение (2.17) при тех же величинах в качестве переменных x, y, z, t , но при 2-форме в знаменателе $\tilde{\alpha} \wedge \tilde{\beta} \equiv \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S$, то получим соотношение

$$\frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} = J \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, S)}. \quad (2.18)$$

Здесь якобиан J имеет тот же вид, что и в вышеприведенном примере: $J = \partial(P, S) / \partial(T, V)$. Выражение (2.18), с одной стороны, может быть записано в виде равенства

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

которое есть очевидное тождество. Его эквивалентом является равенство

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

Поскольку

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, T)} = -\frac{1}{V\alpha_S} \frac{C_V}{T},$$

а

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} = \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{P\beta_V},$$

получим соотношение

$$\frac{1}{PVT} \frac{C_V}{\alpha_S \beta_V} = -1. \quad (2.19)$$

С другой стороны, равенство (2.18) с использованием другого, равносильного выражения для якобиана J может быть записано в виде соотношения

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

которое в терминологии термодинамических коэффициентов автоматически представляется как

$$\frac{\beta_S}{\beta_V} = \frac{\alpha_S}{\alpha_P} \frac{C_P}{C_V}. \quad (2.20)$$

Очевидно, что (2.20) равнозначно (2.17).

Рассмотрим вариант, когда некоторые переменные, определяющие 2-формы в равенствах (2.8), (2.9), совпадают. Допустим, $x = P$, $y = z = T$, $t = V$, а $\alpha = P$, $\beta = V$. В этом случае соотношение (2.8), связывающее 2-формы, выглядит следующим образом:

$$\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T = J \tilde{d}T \wedge \tilde{d}V. \quad (2.21)$$

Здесь якобиан, выраженный через термодинамические коэффициенты, имеет вид

$$J = \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, V)} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{K_T}{V} = -\frac{\partial(P, T)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, T)} = \frac{(\partial P / \partial T)_V}{(\partial V / \partial T)_P} = \frac{P\beta_V}{V\alpha_P}. \quad (2.22)$$

Из (2.22) следует, что коэффициент теплового расширения есть величина

$$\alpha_P = P \frac{\beta_V}{K_T}. \quad (2.23)$$

С другой стороны, формальное равенство

$$\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = J \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V},$$

записанное в терминах якобианов, приобретает вид

$$\frac{\partial(P, T)}{\partial(P, V)} = J \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)}$$

и выражает следующую связь термодинамических производных:

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

Указанная связь может быть также выражена через термодинамические коэффициенты:

$$\frac{1}{V\alpha_P} = \frac{K_T}{V} \frac{1}{P\beta_V}. \quad (2.24)$$

По сути, (2.24) – это равенство (2.23), записанное в другой форме.

В этом контексте, исходя из известного соотношения Грюнайзена [2,4] в форме

$$\alpha_P K_T = \gamma_G \frac{C_V}{V}$$

и учитывая (2.23), получаем нетрадиционное выражение для параметра Грюнайзена, а именно:

$$\gamma_G = PV \frac{\beta_V}{C_V}. \quad (2.25)$$

Равенство (2.25) легко подтверждается непосредственно из определения [2]:

$$\gamma_G = V \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V. \quad (2.26)$$

Производную, входящую в (2.26), можно получить с помощью соотношения из прил. 3

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_U = -1$$

в виде

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_U \bigg/ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P. \quad (2.27)$$

Формально перепишем уравнение (2.27) в терминах внешних дифференциальных форм. Для этого сначала применим язык якобианов:

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} = -\frac{\partial(P, U)}{\partial(V, U)} \bigg/ \frac{\partial(U, P)}{\partial(V, P)}.$$

Далее согласно используемой в данной работе методике переформатируем его с помощью 2-форм:

$$\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} = - \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}U}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}U} / \frac{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}.$$

Преобразуем правую часть последнего равенства:

$$\begin{aligned} - \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}U}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}U} / \frac{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} &= - \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}U}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}U} = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}U}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} = \\ &= \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} = \\ &= - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}. \end{aligned}$$

Таким образом, формула (2.27) приобретает вид

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}. \quad (2.28)$$

Поскольку $(\partial P / \partial U)_V = 1 / (\partial U / \partial P)_V$, то, сокращая левую и правую части на соответствующие производные, приходим к следующему соотношению:

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

В терминах термодинамических коэффициентов последнее равенство приобретает вид связи

$$\frac{K_T \alpha_P}{P \beta_V} = 1. \quad (2.29)$$

Полученное уравнение (2.29) – другая форма (2.24).

Последним примером мы продемонстрировали эквивалентность формализма внешних дифференциальных 2-форм и методологии якобианов.

Подтвердим это еще раз. Если в равенстве (2.28) знаменатель дроби в правой части преобразовать методом якобианов, то получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial(U, V)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(U, V)}{\partial(T, V)} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V. \quad (2.30)$$

Таким образом, согласно (2.26) параметр Грюнайзена приобретает стандартный вид [2,4], являющийся формой уравнения Грюнайзена:

$$\gamma_G = V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V = \frac{V}{C_V} K_T \alpha_P. \quad (2.31)$$

С другой стороны, если формально представить часть выражения (2.30) в терминах 2-форм

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(U,V)}{\partial(P,V)} \cdot \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} = \frac{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} = \frac{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V},$$

произвести сокращение на $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V \neq 0$ и возвратиться к якобианам, то получим тот же результат:

$$\frac{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} = \frac{\partial(U,V)}{\partial(T,V)} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V.$$

Приведенные рассуждения доказывают правомерность вышеуказанных соображений.

3. Применение 1-форм термодинамических потенциалов к системам с переменным числом частиц

Запишем 1-формы (см. прил. 4, 5), являющиеся внешними дифференциалами термодинамических характеристических функций, в виде

$$\begin{aligned} \tilde{d}U &= T\tilde{d}S - P\tilde{d}V + \mu\tilde{d}N, \\ \tilde{d}F &= -S\tilde{d}T - P\tilde{d}V + \mu\tilde{d}N, \\ \tilde{d}W &= T\tilde{d}S + V\tilde{d}P + \mu\tilde{d}N, \\ \tilde{d}G &= -S\tilde{d}T + V\tilde{d}P + \mu\tilde{d}N, \\ \tilde{d}\Omega &= -S\tilde{d}T - P\tilde{d}V - N\tilde{d}\mu, \\ \tilde{d}S &= \frac{1}{T}\tilde{d}U + \frac{P}{T}\tilde{d}V + \frac{\mu}{T}\tilde{d}N = \frac{1}{T}\tilde{d}W + \frac{V}{T}\tilde{d}P + \frac{\mu}{T}\tilde{d}N. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Каждое из приведенных уравнений можно рассматривать как содержащее линейную комбинацию пяти зависимых параметров, если принимать за таковые внешние дифференциалы термодинамических потенциалов. Более того, коэффициенты в этих комбинациях, согласно принципам исчисления внешних дифференциальных форм, могут рассматриваться как 0-формы наряду с величинами, стоящими под знаком дифференциала. Техника внешних дифференциальных форм позволяет работать с таким расширенным множеством переменных.

Как пример рассмотрим множество переменных, включающее внутреннюю энергию: (U, T, S, P, V, μ, N) .

Исследуем 0-форму внутренней энергии $U = U(S, V, N)$, для которой соответствующая ей 1-форма приведена в (3.1). С другой стороны, эта 1-форма может быть записана в виде

$$\tilde{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \tilde{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \tilde{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \tilde{d}N. \quad (3.2)$$

Таким образом, имеем:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (3.3)$$

Формально можем записать

$$T = \frac{\tilde{d}U}{\tilde{d}S}, \quad -P = \frac{\tilde{d}U}{\tilde{d}V}, \quad \mu = \frac{\tilde{d}U}{\tilde{d}N}. \quad (3.4)$$

Здесь соответственно $\tilde{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \tilde{d}S + 0 + 0$, $\tilde{d}U = 0 + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \tilde{d}V + 0$,

$\tilde{d}U = 0 + 0 + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \tilde{d}N$. После подстановки этих внешних дифференциалов

в определяющие термодинамические переменные формулы (3.4) и сокращения на 1-формы независимых переменных придем к результатам (3.3).

Используя формализмы якобианов и 2-форм, первые два из определений (3.3) при $N = \text{const}$ можно привести к форме

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{\partial(U, V)}{\partial(S, V)} = \frac{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}, \quad (3.5)$$

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial(U, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}. \quad (3.6)$$

Здесь 2-форма в числителе (3.5) может быть преобразована следующим образом:

$$\begin{aligned} \tilde{d}U \wedge \tilde{d}V &= \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \tilde{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \tilde{d}V + 0 \right\} \wedge \tilde{d}V = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \tilde{d}S \wedge \tilde{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \tilde{d}V \wedge \tilde{d}V + 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \tilde{d}S \wedge \tilde{d}V + 0 + 0. \end{aligned}$$

После сокращения на 2-форму $\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V$ (при условии неравенства ее нулю) из (3.4) получаем определение температуры в (3.3). Таким же способом можно найти и определение давления.

По аналогии при $V = \text{const}$ получим определения

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_N = \frac{\partial(U, N)}{\partial(S, N)} = \frac{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}N}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}N}, \quad (3.7)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_S = \frac{\partial(U, S)}{\partial(N, S)} = \frac{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}N \wedge \tilde{d}S}. \quad (3.8)$$

Так же при $S = \text{const}$ будем иметь

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_N = \frac{\partial(U, N)}{\partial(V, N)} = \frac{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}N}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}N}, \quad (3.9)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_V = \frac{\partial(U, V)}{\partial(N, V)} = \frac{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}N \wedge \tilde{d}V}. \quad (3.10)$$

Аппарат исчисления внешних дифференциальных форм позволяет, исходя из 1-формы $\tilde{d}U$, заданной на переменных (S, V, N) , получить уравнения, связывающие 2-формы. С одной стороны действие оператора \tilde{d} при учете того, что $\tilde{d}^2 U = 0$, приводит к (1.3). С другой стороны, умножение упомянутой формы самой на себя дает соотношение

$$T\tilde{d}U \wedge \tilde{d}S - P\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V + \mu\tilde{d}U \wedge \tilde{d}N = 0, \quad (3.11)$$

так как $\tilde{d}U \wedge \tilde{d}U = 0$. Кроме этого, выполняются равенства

$$\tilde{d}U \wedge \tilde{d}S = -P\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S + \mu\tilde{d}N \wedge \tilde{d}S, \quad (3.12)$$

$$\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V = T\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V + \mu\tilde{d}N \wedge \tilde{d}V, \quad (3.13)$$

$$\tilde{d}U \wedge \tilde{d}N = T\tilde{d}S \wedge \tilde{d}N - P\tilde{d}V \wedge \tilde{d}N. \quad (3.14)$$

При выводе (3.12)–(3.14) учтено, что $\tilde{d}S \wedge \tilde{d}S = 0$, $\tilde{d}V \wedge \tilde{d}V = 0$, $\tilde{d}N \wedge \tilde{d}N = 0$.

Далее действием оператора \tilde{d} из (3.12)–(3.14) можно найти соотношения для 3-форм:

$$0 = -\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V \wedge \tilde{d}S + \tilde{d}\mu \wedge \tilde{d}N \wedge \tilde{d}S, \quad (3.15)$$

$$0 = \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S \wedge \tilde{d}V + \tilde{d}\mu \wedge \tilde{d}N \wedge \tilde{d}V, \quad (3.16)$$

$$0 = \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S \wedge \tilde{d}N - \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V \wedge \tilde{d}N. \quad (3.17)$$

Полученные в данной главе уравнения, содержащие 1-, 2- и 3-формы, могут быть использованы для определения связей между термодинамическими величинами при соответствующих условиях.

Такого же рода равенства можно найти, опираясь на 1-формы других термодинамических потенциалов (см. прил. 4, 5).

Замечания

Подчеркнем, что в традиционной термодинамике многие соотношения между термодинамическими коэффициентами (удельными величинами, выраженными через производные) могут быть получены методом якобианов, а также как условия того, что дифференциалы (пфаффовы формы) характеристических термодинамических функций являются полными. Метод внешних дифференциальных форм совмещает оба этих подхода и, следовательно, является более эффективным и фундаментальным.

Отметим, что существование уравнений (3.15)–(3.17) на 6-мерном множестве переменных, связывающих 3-формы, возможно только тогда, когда переменные этого множества не фиксированы, т.е. они удовлетворяют общему уравнению для 2-форм (1.3). В данном контексте нормировки (калибровочные соотношения (1.8), (1.11) и (1.12)) выполняются только для частных случаев на множестве четырех переменных.

Отметим следующее важное положение. При рассмотрении систем на базисе четырех переменных, как то (S, T, V, P) , (S, T, N, μ) , (V, P, N, μ) , при выполнении калибровочных соотношений верны соответствующие неравенства для следующих производных:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \neq \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_T \neq \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_\mu, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_P \neq \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_\mu.$$

Покажем это:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} = 1 \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P &= \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, T)} = \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, T)} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \cdot 1. \end{aligned}$$

Как известно, производные в правых частях приведенных уравнений не равны [9], а значит, не равны между собой и производные в левых частях, что и требовалось доказать.

Аналогичным образом имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_T &= \frac{\partial(S, T)}{\partial(N, \mu)} \cdot \frac{\partial(N, \mu)}{\partial(N, T)} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_N, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_\mu &= \frac{\partial(S, \mu)}{\partial(S, T)} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(N, \mu)} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_S. \end{aligned}$$

Следовательно, и в этом случае в силу неравенства левых частей не равны и правые.

Наконец, можно показать, что

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_N \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_V,$$

Для доказательства этих равенств мы использовали калибровку $\partial(V, P) / \partial(N, \mu) = 1$. Поскольку левые части данных соотношений не равны, не равны и правые: $(\partial \mu / \partial P)_N \neq (\partial \mu / \partial P)_V$.

При рассмотрении систем с расширенным (до шести) базисом переменных (S, T, P, V, N, μ) требования к термодинамическим производным становятся жестче. В этом случае сами переменные, определяемые из дифференциалов термодинамических характеристических функций (пфаффовых форм), зависят от условий, налагаемых на систему. В частности,

$$\begin{aligned} T^{(N)} &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, (N)} \neq \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{N, (V)} = T^{(V)}, \\ P^{(S)} &= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N, (S)} \neq -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, (N)} = P^{(N)}. \end{aligned}$$

Такое же положение имеет место и для других переменных.

Отметим, что методами прямых и внешних дифференциальных форм можно успешно изучать как закрытые простые системы с постоянным числом частиц, которые при взаимодействии с другими телами обмениваются только энергией, так и системы, в которых число частиц при равновесных процессах (например, фазовых) изменяется.

Кроме того, изменение числа частиц может вызываться различными причинами. Так, в двухфазной системе жидкость–пар полное число частиц сохраняется, тогда как в каждой фазе оно может изменяться, например, вследствие изменения объема всей системы.

Число частиц может изменяться также под влиянием температуры или давления в системах, в которых происходят химические реакции.

Еще одним примером систем с переменным числом частиц может служить равновесное излучение, представляющее собой совокупность особых квантовых частиц – фотонов. Последние в отличие от стандартных классических частиц обладают и корпускулярными, и волновыми свойствами. В определенном смысле это же относится к таким квазичастицам в конденсированной среде, как фононы.

Современная физика изучает и природные процессы, наблюдаемые в сложных системах, в которых не сохраняются ни общее число частиц, ни число частиц определенного k -го сорта. Это может быть обусловлено как химическими реакциями, так и другими внешними факторами, приводящими к взаимопревращениям частиц.

В этом контексте внутренняя энергия системы может изменяться не только за счет сообщения ей теплоты и совершения системой работы, но и вследствие изменения числа частиц. В таком случае в соответствующую пфаффову форму вводится слагаемое $\sum_k \mu_k \tilde{d}N_k$. Следовательно, внешний дифференциал $\tilde{d}N_k$ состоит из частей, отражающих внешнее воздействие и фактор химической реакции: $\tilde{d}N_k = \tilde{d}_e N_k + \tilde{d}_c N_k$ (по аналогии с [1]).

Наконец, отметим, что определение химического потенциала (см. прил. 4, 5) можно получить дифференцированием любого из четырех термодинамических потенциалов по числу частиц. В то же время в каждом конкретном случае он будет являться 0-формой как функция от различных независимых переменных.

Заключение

Продемонстрированы возможности и эффективность исчисления внешних дифференциальных форм при исследовании систем с переменным числом частиц, когда в основу положены термодинамические принципы. В частности, из уравнения Дюгема–Гиббса, записанного с помощью внешних дифференциалов (1-форм), получено равенство для 2-форм, из которого, в свою очередь, следуют многие соотношения термодинамики [4–8]. Приведено мнемоническое правило для работы с 1- и 2-формами, позволяющее

формализовать, как и при использовании метода якобианов, определения термодинамических соотношений.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Калибровочные соотношения для систем с переменным числом частиц

В схематическом виде преобразования от одних переменных к другим обозначим как $(V, P) \leftrightarrow (N, \mu)$ и $(S, T) \leftrightarrow (N, \mu)$. Рассмотрим уравнение для 2-форм

$$\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P = \tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu. \quad (\text{П1.1})$$

При замене переменных типа $(V, P) \rightarrow (N, \mu)$ 0-формами выступают функции $V = V(N, \mu)$, $P = P(N, \mu)$. Их 1-формы имеют вид

$$\begin{aligned} \tilde{d}V &= \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{\mu} \tilde{d}N + \left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_N \tilde{d}\mu, \\ \tilde{d}P &= \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{\mu} \tilde{d}N + \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_N \tilde{d}\mu. \end{aligned} \quad (\text{П1.2})$$

Перемножим внешние дифференциалы $\tilde{d}V$ и $\tilde{d}P$ и выполним преобразования в полученной 2-форме [5–8]:

$$\begin{aligned} \tilde{d}V \wedge \tilde{d}P &= \left\{ \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{\mu} \tilde{d}N + \left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_N \tilde{d}\mu \right\} \wedge \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{\mu} \tilde{d}N + \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_N \tilde{d}\mu \right\} = \\ &= \left\{ \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_N - \left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_N \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{\mu} \right\} \tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu = \frac{\partial(V, P)}{\partial(N, \mu)} \tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu. \end{aligned} \quad (\text{П1.3})$$

Сравнивая (П1.1) и (П1.3), придем к калибровочному соотношению

$$\frac{\partial(V, P)}{\partial(N, \mu)} = 1. \quad (\text{П1.4})$$

Аналогичным образом доказываются равенства (8), (11) и (12). Формализация получения калибровочных соотношений продемонстрирована в прил. 3.

Приложение 2

Схема решения уравнений, содержащих 2-формы, в трехмерном пространстве переменных

Пусть три величины x, y, z принадлежат более широкому множеству переменных (x_1, x_2, \dots, x_n) . В исчислении внешних дифференциальных форм каждая из таких величин, являясь 0-формой, может быть рассмотрена как функция двух переменных, т.е. $x = x(y, z)$, $y = y(x, z)$, $z = z(x, y)$. Из этих 0-форм можно образовать 1-формы, или внешние дифференциалы:

$$\begin{aligned}\tilde{d}x &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \tilde{d}y + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \tilde{d}z, \\ \tilde{d}y &= \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \tilde{d}x + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{d}z, \\ \tilde{d}z &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{d}y.\end{aligned}\quad (\text{П2.1})$$

Из данного набора 1-форм можно построить три комбинации (2-формы): $\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y$, $\tilde{d}x \wedge \tilde{d}z$, $\tilde{d}y \wedge \tilde{d}z$. При раскрытии каждой из них проявляются связи между термодинамическими производными.

Особенностью используемой нами методики является то, что в зависимости от последовательности раскрытия 1-форм будут получаться различные результаты. Покажем это на примере 2-формы $\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y$.

С одной стороны, раскроем 1-форму $\tilde{d}y$. В результате с применением правил внешнего умножения [3–5] получим

$$\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y = \tilde{d}x \wedge \left\{ \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \tilde{d}x + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{d}z \right\} = 0 + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{d}x \wedge \tilde{d}z = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{d}x \wedge \tilde{d}z. \quad (\text{П2.2})$$

Раскроем 1-форму $\tilde{d}z$ и придем к следующей цепочке равенств:

$$\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{d}x \wedge \tilde{d}z = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{d}x \wedge \left\{ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{d}y \right\} = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y. \quad (\text{П2.3})$$

Из (П2.3) делаем вывод, что

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 1 \quad (\text{П2.4})$$

или

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = 1 / \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x. \quad (\text{П2.5})$$

Теперь раскроем в (П2.2) 1-форму $\tilde{d}x$:

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

В последнем равенстве в 2-форме $\tilde{d}y \wedge \tilde{d}z$ раскроем 1-форму $\tilde{d}z$. В результате получим

$$\begin{aligned}\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y &= \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \tilde{d}y \wedge \tilde{d}z = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \tilde{d}y \wedge \left\{ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{d}y \right\} = \\ &= \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{d}y \wedge \tilde{d}x.\end{aligned}\quad (\text{П2.6})$$

Из (П2.6) следует уравнение

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -1. \quad (\text{П2.7})$$

Соотношения (П2.5) и (П2.7) могут быть элементарно доказаны методом якобианов.

Продемонстрированная методика 2-форм, получаемых из трехмерного множества 0-форм, включая в себя два направления развития, приводит к различным результатам (П2.4) и (П2.7). В силу произвольного выбора переменных x, y, z вышеизложенный формализм носит общий характер.

Для примера применим упомянутый формализм к следующим множествам переменных, две из которых непременно являются или тепловыми, или механическими, или характеризующими системы с переменным числом частиц: (S, T, N) , (S, T, μ) , (V, P, N) , (V, P, μ) .

Исследуем комбинацию (S, T, N) , полагая $\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P = 0$. Из (П2.7) при $x = S$, $y = T$, $z = N$ следует

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_S \left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_N = -1. \quad (\text{П2.8})$$

Преобразуем данное выражение методом якобианов:

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(N, S)} \cdot \frac{\partial(N, T)}{\partial(S, T)} \cdot \frac{\partial(S, N)}{\partial(T, N)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(N, \mu)} \cdot \frac{\partial(N, \mu)}{\partial(N, S)} \cdot \frac{\partial(N, T)}{\partial(S, T)} \cdot \frac{\partial(S, N)}{\partial(T, N)} = \frac{\partial(N, \mu)}{\partial(N, S)} \cdot \frac{\partial(S, N)}{\partial(S, T)} = 1.$$

Отсюда находим, что

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_N \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_S = 1. \quad (\text{П2.9})$$

Выражение (П2.9) является соотношением, следующим из полноты прямого дифференциала внутренней энергии (см. прил. 4, 5): $(\partial \mu / \partial S)_N = (\partial T / \partial N)_S$.

Равенство (П2.9) также легко доказать, используя соответствующее калибровочное соотношение:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_N \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_S &= \frac{\partial(\mu, N)}{\partial(S, N)} \cdot \frac{\partial(N, S)}{\partial(T, S)} = \frac{\partial(\mu, N)}{\partial(T, S)} \cdot \frac{\partial(N, S)}{\partial(S, N)} = \\ &= -\frac{\partial(\mu, N)}{\partial(T, S)} \cdot \frac{\partial(N, S)}{\partial(N, S)} = -\frac{\partial(\mu, N)}{\partial(T, S)} = 1. \end{aligned}$$

Теперь рассмотрим набор переменных (S, T, μ) . В силу определенной симметрии, заменяя $N \leftrightarrow \mu$, будем иметь

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_S \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu = -1 \quad (\text{П2.10})$$

и

$$\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{\mu} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_S = -1. \quad (\text{П2.11})$$

Далее рассмотрим многообразия переменных (V, P, N) и (V, P, μ) при условии $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = 0$. Опираясь на (П2.7), когда $x = V$, $y = P$, $z = N$, имеем следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_V \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_N = -1. \quad (\text{П2.12})$$

Используя соответствующее калибровочное соотношение, преобразуем (П2.12):

$$\begin{aligned} \frac{\partial(P, V)}{\partial(N, V)} \cdot \frac{\partial(N, P)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(V, N)}{\partial(P, N)} &= \frac{\partial(P, V)}{\partial(\mu, N)} \cdot \frac{\partial(\mu, N)}{\partial(N, V)} \cdot \frac{\partial(N, P)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(V, N)}{\partial(P, N)} = \\ &= -\frac{\partial(\mu, N)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(P, N)}{\partial(V, N)} \cdot \frac{\partial(V, N)}{\partial(P, N)} = -1. \end{aligned}$$

Отсюда следует выражение

$$\frac{\partial(P, N)}{\partial(V, N)} \cdot \frac{\partial(V, N)}{\partial(P, N)} = 1.$$

Это соотношение есть не что иное, как (П2.4) в соответствующих переменных, а именно:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_N \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_N = 1. \quad (\text{П2.13})$$

Наконец, рассмотрим совокупность переменных (V, P, μ) , для которой соответствующие соотношения могут быть получены из предыдущего путем замены $N \leftrightarrow \mu$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_V \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{\mu} = -1, \quad (\text{П2.14})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\mu} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{\mu} = 1. \quad (\text{П2.15})$$

Аналогичным способом можно исследовать и случаи, когда все три переменные принадлежат к различным типам: (S, V, N) , (S, V, μ) , (T, V, N) , (T, V, μ) , (T, P, N) , (T, P, μ) .

Приложение 3

Общая схема решения уравнений, содержащих 2-формы, в четырехмерном пространстве переменных

Исследуем уравнения для 2-форм вида

$$\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y = J \tilde{d}z \wedge \tilde{d}t, \quad (\text{П3.1})$$

которые отражают переход от одних переменных к другим типа $(x, y) \rightarrow (z, t)$ или, другими словами, замену переменных. Переменные (x, y, z, t) при условии $x \neq y \neq z \neq t$ выбираются из множества $(S, T; V, P; N, \mu)$, в котором каждая пара величин характеризует различные типы физических свойств.

Очевидно, что обратное (ПЗ.1) преобразование имеет вид

$$\tilde{dz} \wedge \tilde{dt} = J^{-1} \tilde{dx} \wedge \tilde{dy}. \quad (\text{ПЗ.2})$$

Коэффициенты пропорциональности в этих равенствах – взаимно обратные якобианы переходов.

Формальные решения уравнений (ПЗ.1) и (ПЗ.2) имеют вид

$$J = \frac{\tilde{dx} \wedge \tilde{dy}}{\tilde{dz} \wedge \tilde{dt}}, \quad J^{-1} = \frac{\tilde{dz} \wedge \tilde{dt}}{\tilde{dx} \wedge \tilde{dy}}. \quad (\text{ПЗ.3})$$

Изучим первое из них, содержащее в числителе 2-форму $\tilde{dx} \wedge \tilde{dy}$. В этом случае придерживаемся такой схемы: 0-формы являются функциями других переменных $x = x(z, t)$, $y = y(z, t)$, а соответствующие 1-формы имеют вид $\tilde{dx}(z, t) = (\partial x / \partial z)_t \tilde{dz} + (\partial x / \partial t)_z \tilde{dt}$, $\tilde{dy}(z, t) = (\partial y / \partial z)_t \tilde{dz} + (\partial y / \partial t)_z \tilde{dt}$. Проводя стандартные вычисления [3–8], получаем

$$\begin{aligned} \tilde{dx} \wedge \tilde{dy} &= \left\{ (\partial x / \partial z)_t \tilde{dz} + (\partial x / \partial t)_z \tilde{dt} \right\} \wedge \left\{ (\partial y / \partial z)_t \tilde{dz} + (\partial y / \partial t)_z \tilde{dt} \right\} = \\ &= \left\{ (\partial x / \partial z)_t (\partial y / \partial t)_z - (\partial x / \partial t)_z (\partial y / \partial z)_t \right\} \tilde{dz} \wedge \tilde{dt} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(z, t)} \tilde{dz} \wedge \tilde{dt}. \end{aligned}$$

Через цепочку преобразований приходим к результату

$$J = \frac{\tilde{dx} \wedge \tilde{dy}}{\tilde{dz} \wedge \tilde{dt}} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(z, t)} \cdot \frac{\tilde{dz} \wedge \tilde{dt}}{\tilde{dz} \wedge \tilde{dt}} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(z, t)}. \quad (\text{ПЗ.4})$$

Опираясь на общий вывод (ПЗ.4), можно, очевидно, сразу получить и конечный результат. Последний можно переписать с помощью метода якобианов или альтернативного ему метода, использующего формальные дробные соотношения для 2-форм. При этом заметим, что если мы работаем на базисе четырех переменных, состоящем из родственных пар, то можно пользоваться калибровочными соотношениями (см. прил. 1). Как указывалось в статье, формальное использование таких соотношений для неродственных переменных, когда три из четырех принадлежат к разным классам, может привести к ошибкам.

В этом контексте очевидно, что в случае $x = S$, $y = T$, $z = N$, $t = \mu$ из (ПЗ.4) следует равенство $J = -1$. Последний факт отражает то положение, что именно для этого множества переменных, принадлежащих к двум разным классам, выполняется калибровочное соотношение (1.12) (см. прил. 1).

Аналогично в случае $x = V$, $y = P$, $z = N$, $t = \mu$ из (ПЗ.4) следует $J = 1$.

Рассмотрим для двух классов переменных такие случаи соответствия: $(x, y, z, t) \rightarrow (S, N, T, \mu)$, $(x, y, z, t) \rightarrow (S, \mu, T, N)$ и $(x, y, z, t) \rightarrow (V, N, P, \mu)$, $(x, y, z, t) \rightarrow (V, \mu, P, N)$. Тогда можно составить четыре уравнения для 2-форм:

$$\tilde{d}S \wedge \tilde{d}N = J \tilde{d}T \wedge \tilde{d}\mu, \quad (\text{П3.5})$$

$$\tilde{d}S \wedge \tilde{d}\mu = J \tilde{d}T \wedge \tilde{d}N, \quad (\text{П3.6})$$

$$\tilde{d}V \wedge \tilde{d}N = J \tilde{d}P \wedge \tilde{d}\mu, \quad (\text{П3.7})$$

$$\tilde{d}V \wedge \tilde{d}\mu = J \tilde{d}P \wedge \tilde{d}N. \quad (\text{П3.8})$$

Из соотношений (П3.5)–(П3.8) можно вывести следующую символическую запись якобианов (как и в (П3.4)):

$$J = \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}N}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}\mu} = \frac{\partial(S, N)}{\partial(T, \mu)}, \quad J = \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}\mu}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}N} = \frac{\partial(S, \mu)}{\partial(T, N)}, \quad (\text{П3.9})$$

$$J = \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}N}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}\mu} = \frac{\partial(V, N)}{\partial(P, \mu)}, \quad J = \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}\mu}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}N} = \frac{\partial(V, \mu)}{\partial(P, N)}. \quad (\text{П3.10})$$

Приведем эти якобианы к диагональному виду с использованием калибровочных соотношений

$$J = \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(N, \mu)} = -1, \quad J = \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu} = \frac{\partial(V, P)}{\partial(N, \mu)} = 1. \quad (\text{П3.11})$$

Преобразуем, например, первое из выражений (П3.9):

$$\begin{aligned} J &= \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}N}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}\mu} = \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}N}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}\mu} \cdot 1 = \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}N}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}\mu} \left(-\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu} \right) = \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}N}{\tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu} \left(-\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}\mu} \right) = \\ &= \left(-\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}N}{\tilde{d}\mu \wedge \tilde{d}N} \right) \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}\mu}{\tilde{d}\mu \wedge \tilde{d}T} = -\frac{\partial(S, N)}{\partial(\mu, N)} \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(\mu, T)} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_N \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_T. \end{aligned} \quad (\text{П3.12})$$

Проверим теперь правильность полученного результата непосредственно методом якобианов:

$$\begin{aligned} J &= \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}N}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}\mu} = \frac{\partial(S, N)}{\partial(T, \mu)} = \frac{\partial(S, N)}{\partial(T, \mu)} \cdot 1 = -\frac{\partial(S, N)}{\partial(T, \mu)} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(N, \mu)} = \\ &= -\frac{\partial(S, N)}{\partial(N, \mu)} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, \mu)} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_N \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_T. \end{aligned} \quad (\text{П3.13})$$

Аналогично преобразуем второе из уравнений (П3.9):

$$\begin{aligned} J &= \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}\mu}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}N} = -\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}\mu}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}N} \cdot (-1) = -\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}\mu}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}N} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu} = \\ &= -\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}\mu}{\tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}N} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_\mu \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_T. \end{aligned} \quad (\text{П3.14})$$

Вышеуказанным способом для первого из выражений (ПЗ.10) (с использованием второй калибровки из (ПЗ.11)) можно получить

$$J = \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}N}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}\mu} = \left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_N \left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_P. \quad (\text{ПЗ.15})$$

Таким же образом для второго соотношения из (ПЗ.10) будем иметь

$$J = \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}\mu}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}N} = - \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_\mu \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_P. \quad (\text{ПЗ.16})$$

Уравнения (ПЗ.5)–(ПЗ.8) можно использовать как базис для получения связей между термодинамическими производными на расширенном множестве переменных. Для этого левую и правую части каждого из них поделим (формально) на 2-форму $\tilde{\alpha} \wedge \tilde{\beta}$. Далее, отождествляя с 0-формами α и β с различными термодинамическими переменными, будем получать соответствующие равенства, в которых вид коэффициентов (якобианов) определен выше. Например, из (ПЗ.5) при $\alpha = P$, $\beta = T$ получаем

$$\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}N}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = J \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}\mu}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}.$$

Выразим правую часть этого соотношения через якобианы и производные:

$$\begin{aligned} J \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}\mu}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} &= J \frac{\partial(T, \mu)}{\partial(P, T)} = -J \frac{\partial(\mu, T)}{\partial(P, T)} = -J \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_N \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \\ &= - \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_N \frac{\partial(S, T)}{\partial(\mu, T)} \cdot \frac{\partial(\mu, T)}{\partial(P, T)} = - \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_N \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} = - \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_N \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T. \end{aligned}$$

Преобразуем теперь дробь в левой части этого уравнения:

$$\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}N}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}N}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = \frac{\partial(S, N)}{\partial(S, T)} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} = \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T.$$

Приравнявая левую и правую части преобразуемого равенства, получаем

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_N \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

или, после сокращения:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_N.$$

Доказательство последнего равенства методом якобианов элементарно, а именно:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_N = \frac{\partial(S, N)}{\partial(\mu, N)} = - \frac{\partial(S, N)}{\partial(\mu, N)} \cdot \frac{\partial(\mu, N)}{\partial(S, T)} = - \frac{\partial(S, N)}{\partial(S, T)} = - \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_S.$$

Напомним, что калибровочные соотношения (см. прил. 1) имеют вид

$$\begin{aligned}\partial(S, T) / \partial(V, P) &= 1, \\ \partial(S, T) / \partial(N, \mu) &= -1, \\ \partial(V, P) / \partial(N, \mu) &= 1.\end{aligned}$$

Другими словами, именно в случае перехода от одних родственных переменных к другим якобиан перехода равен единице.

В то же время аппарат исчисления внешних дифференциальных форм позволяет абстрагироваться от конкретного физического смысла рассматриваемых переменных.

Например, преобразуем равенство $\partial(S, T) / \partial(V, P) = 1$. Преобразование якобиана (левой части данного равенства) при использовании соответствующей калибровочной нормировки приводит к противоречию, а именно:

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

В этом контексте рассмотрим получаемое из уравнения Гиббса–Дюгема (1.1) соотношение (1.3). Разделим его левую и правую части на величину $\tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu \neq 0$ и получим равенство

$$\frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu} - \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu} = 1. \quad (\text{П3.5})$$

Если (1.3) разделить на $\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P \neq 0$, то получим такое соотношение:

$$\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} + \frac{\tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} = 1. \quad (\text{П3.6})$$

Наконец, разделив (1.3) на $\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T \neq 0$, будем иметь следующее равенство:

$$\frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} - \frac{\tilde{d}N \wedge \tilde{d}\mu}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} = 1. \quad (\text{П3.7})$$

Если в (П3.4)–(П3.6) вместо отношений 2-форм подставить якобианы, то придем к одному и тому же противоречию, а именно: $2 = 1$.

Непротиворечивый результат мы получили только в случае, если в каждом равенстве числитель одной из дробей будет равен нулю. Другими словами, это означает, что при оперировании на множестве шести переменных калибровочные соотношения, полученные на множестве четырех переменных, неработоспособны.

Приложение 4

Основные положения термодинамики систем с переменным числом частиц в исчислении прямых дифференциальных форм

В силу соображений однородности однокомпонентной системы число частиц N как функция от переменных P, T, V имеет вид $N = Vf(P, T)$ [1,10–13].

Принцип аддитивности величин в термодинамике означает, что при изменении количества вещества (массы, числа частиц) аддитивные величины становятся удельными. Аддитивность и однородность предполагают особые правила оперирования с интенсивными и экстенсивными (аддитивными) величинами. Принято считать, что термодинамические координаты S, V, N – аддитивные величины, тогда как T, P, μ – интенсивные. В контексте выше-сказанного запишем для простых систем общий вид характеристических функций (термодинамических потенциалов): внутреннюю энергию

$$U = Nf_1\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) = Nf_1(s, v),$$

свободную энергию Гельмгольца

$$F = Nf_2\left(\frac{V}{N}, T\right) = Nf_2(v, T),$$

тепловую функцию (энтальпию)

$$W = Nf_3\left(\frac{S}{N}, P\right) = Nf_3(s, P),$$

термодинамический потенциал Гиббса

$$G = Nf(P, T).$$

Если формально рассматривать число частиц N как еще одну непрерывную независимую переменную, то в дифференциалы термодинамических потенциалов должны быть добавлены члены, пропорциональные dN . Другими словами, дифференциалы имеют соответствующий вид (см. прил. 5 и [12]).

Следовательно, коэффициентом пропорциональности при dN выступает величина μ (химический потенциал), которая определяется так:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_f = f(P, T).$$

При этом имеем

$$G = N\mu.$$

Таким образом, химический потенциал простой системы (состоящей из одинаковых частиц) есть термодинамический потенциал Гиббса, отнесенный к одной частице. Тогда как для многокомпонентной системы (см. ниже) химический потенциал каждой компоненты определяется индивидуально.

В такой конструкции химический потенциал представляет собой явную функцию от термодинамических переменных (P, T) и не зависит от числа частиц. Иными словами, $\mu = \mu(P, T)$ и $d\mu = -SdT + VdP$.

Часто для удобства используется термодинамический потенциал в независимых переменных (T, μ) : $\Omega = F - G = F - (F + PV) = -PV$. При этом для систем с переменным числом частиц $G = \mu N$, и тогда $\Omega = F - \mu N =$

$= U - TS - \mu N$. Следовательно, $d\Omega = dU - d(TS) - d(\mu N)$, и, поскольку $dU = TdS - PdV + \mu dN$, окончательно получаем

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu = -d(PV). \quad (\text{П4.1})$$

Из этого выражения непосредственно следует соотношение Гиббса–Дюгема

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0. \quad (\text{П4.2})$$

Прежде чем распространить данную концепцию на многокомпонентные системы, отметим такие важные положения. Изменение числа частиц в системе может осуществляться различными путями в зависимости от контекста: при фазовых переходах первого рода газ–жидкость, при химических реакциях и при диффузии. В случае диффузии следует придерживаться двух вариантов (см. [1,12]).

Для многокомпонентных систем при условии связи – постоянства полного числа частиц в системе:

$$N = \sum_i N_i = \text{const} \quad (\text{П4.3})$$

(где $i = 1, \dots, v$, а v – число компонент системы) характеристические функции имеют вид [10–12]:

$$U = Nu\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, \dots, \frac{N_i}{N}, \dots\right) = Nu(s, v, \dots, n_i, \dots), \quad (\text{П4.4})$$

$$W = Nw\left(\frac{S}{N}, P, \dots, \frac{N_i}{N}, \dots\right) = Nw(s, P, \dots, n_i, \dots), \quad (\text{П4.5})$$

$$F = Nf\left(\frac{V}{N}, T, \dots, \frac{N_i}{N}, \dots\right) = Nf(v, T, \dots, n_i, \dots), \quad (\text{П4.6})$$

$$G = Ng\left(P, T, \dots, \frac{N_i}{N}, \dots\right) = Ng(P, T, \dots, n_i, \dots). \quad (\text{П4.7})$$

Кроме того, учтем, что сама энтропия может рассматриваться как характеристическая функция вида

$$S = Ns\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \dots, \frac{N_i}{N}, \dots\right) = Ns(u, v, \dots, n_i, \dots). \quad (\text{П4.8})$$

К тому же потенциал Гиббса может быть определен альтернативным способом как

$$G = \sum_i N_i \mu_i \quad (\text{П4.9})$$

или, в удельных величинах,

$$g = \frac{G}{N} = \sum_i n_i \mu_i. \quad (\text{П4.10})$$

В дальнейшем будет подразумеваться суммирование по повторяющимся индексам без записи знака суммы.

Следовательно, дифференциалы термодинамических потенциалов запишем следующим образом:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_{v, n_i} ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{s, n_i} dv + \left(\frac{\partial u}{\partial n_i} \right)_{s, v} dn_i = -Tds + Pdv + \mu_i dn_i, \quad (\text{П4.11})$$

$$dw = \left(\frac{\partial w}{\partial s} \right)_{P, n_i} ds + \left(\frac{\partial w}{\partial P} \right)_{s, n_i} dP + \left(\frac{\partial w}{\partial n_i} \right)_{s, P} dn_i = Tds + vdP + \mu_i dn_i, \quad (\text{П4.12})$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_{T, n_i} dv + \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{v, n_i} dT + \left(\frac{\partial f}{\partial n_i} \right)_{v, T} dn_i = -Pdv - sdT + \mu_i dn_i, \quad (\text{П4.13})$$

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{T, P} dn_i = vdP - sdT + \mu_i dn_i, \quad (\text{П4.14})$$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{v, n_i} du + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{u, n_i} dv + \left(\frac{\partial s}{\partial n_i} \right)_{u, v} dn_i = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv + \frac{1}{T} \mu_i dn_i. \quad (\text{П4.15})$$

Кроме того, имеем

$$dg = \mu_i dn_i + n_i d\mu_i. \quad (\text{П4.16})$$

Очевидно, что, приравнявая выражения (П4.13) и (П4.15), мы получим уравнение Гиббса–Дюгема для многокомпонентной системы:

$$sdT - vdP + n_i d\mu_i = 0. \quad (\text{П4.17})$$

Соотношение (П4.17) показывает, что термодинамические переменные T, P, μ_i являются зависимыми величинами, а значит, термодинамического потенциала, построенного на них, не существует (точнее сказать, он тождественно равен нулю). Выражения (П4.10)–(П4.14) утверждают, что наборы переменных (u, s, v, n_i) , (w, s, P, n_i) , (f, T, v, n_i) , (g, P, T, n_i) , включающие в себя также и соответствующие потенциалы, являются зависимыми.

В то же время для переменных (T, V, μ_i) существует так называемый большой термодинамический потенциал, который выражается через другие следующим образом:

$$\Omega = U - TS - \mu_i N_i = W - PV - TS - \mu_i N_i = F - G = -PV. \quad (\text{П4.18})$$

Здесь $F = U + TS$, $W = U + PV$, $G = F + PV = \mu_i N_i$. При этом для определения соответствующих характеристических дифференциалов используется дифференциал внутренней энергии $dU = TdS - PdV + \mu_i dN_i$. В этом контексте дифференциал характеристической функции (П4.18) имеет вид

$$d\Omega = d(F - G) = dF - d(\mu_i N_i) = -SdT - PdV - \mu_i dN_i. \quad (\text{П4.19})$$

С другой стороны, поскольку

$$d\Omega = -d(PV), \quad (\text{П4.20})$$

то, приравнявая (П1.19) и (П1.20) и совершая элементарные алгебраические преобразования, получаем уравнение Гиббса–Дюгема в изначальных единицах

$$-SdT + VdP - N_i d\mu_i = 0. \quad (\text{П4.21})$$

При этом, поделив (П4.21) на общее число частиц N , приходим к (П4.17).

Далее, разделив выражение (П4.19) на N , получим дифференциал удельного большого термодинамического потенциала $\omega = \Omega / N$:

$$d\omega = -sdT - Pdv - \mu_i dn_i. \quad (\text{П4.22})$$

Приложение 5

Особенности термодинамики систем с переменным числом частиц в исчислении внешних дифференциальных форм

Следуя принципам исчисления внешних дифференциальных форм, простой заменой оператора стандартного дифференцирования d на оператор внешнего дифференцирования \tilde{d} получаем соотношения для 1-форм, записываемые в следующем виде (см. прил. 4):

$$\begin{aligned} \tilde{d}u - T\tilde{d}s + P\tilde{d}v - \mu_i \tilde{d}n_i &= 0, \\ \tilde{d}w - T\tilde{d}s - v\tilde{d}P - \mu_i \tilde{d}n_i &= 0, \\ \tilde{d}f + s\tilde{d}T + P\tilde{d}v - \mu_i \tilde{d}n_i &= 0, \\ \tilde{d}g + s\tilde{d}T - v\tilde{d}P - \mu_i \tilde{d}n_i &= 0, \\ \tilde{d}s - \frac{1}{T}\tilde{d}u - \frac{P}{T}\tilde{d}v + \frac{\mu_i}{T}\tilde{d}n_i &= 0, \\ \tilde{d}s - \frac{1}{T}\tilde{d}w - \frac{v}{T}\tilde{d}P + \frac{\mu_i}{T}\tilde{d}n_i &= 0, \\ \tilde{d}\omega + s\tilde{d}T + P\tilde{d}v + n_i \tilde{d}\mu_i &= 0. \end{aligned} \quad (\text{П5.1})$$

Уравнение Гиббса–Дюгема для многокомпонентной системы имеет вид

$$s\tilde{d}T - v\tilde{d}P + n_i \tilde{d}\mu_i = 0. \quad (\text{П5.2})$$

Все равенства (П5.1) могут быть использованы для определения соотношений между термодинамическими производными различными способами. Один из них предполагает определение соответствующей комбинации 2-форм, которую мы получим, если подействуем на соответствующие равенства слева оператором \tilde{d} , учитывая, что повторное внешнее дифференцирование обращает результат в нуль. Таким образом, в случае многокомпонентных систем получаем, как и для однокомпонентных, следующее равенство:

$$\tilde{d}s\Lambda\tilde{d}T - \tilde{d}v\Lambda\tilde{d}P + \tilde{d}n_i\Lambda\tilde{d}\mu_i = 0. \quad (\text{П5.3})$$

Для удобства сравнения методологий внутренних и внешних дифференциалов выпишем в стандартных терминах дифференциалы термодинамических потенциалов в «своих» переменных и из них выведем известные соотношения. Имеем

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \mu dN, \\ dF &= -SdT - PdV + \mu dN, \\ dW &= TdS + VdP + \mu dN, \\ dG &= -SdT + VdP + \mu dN, \\ d\Omega &= -SdT - PdV - Nd\mu, \\ dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV + \frac{\mu}{T}dN, \\ dS &= \frac{1}{T}dW + \frac{V}{T}dP + \frac{\mu}{T}dN. \end{aligned} \quad (\text{П5.4})$$

Для внутренней энергии $U = U(S, V, N)$ из соответствующего дифференциала следует

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}. \quad (\text{П5.5})$$

Исходя из условия полноты данного дифференциала, на множестве переменных (S, V) при $N = \text{const}$ (это условие будем обозначать квадратными скобками в индексах) имеем

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right\}_{S, [N]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right\}_{V, [N]}$$

или

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right)_{V, S, [N]} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)_{S, V, [N]}.$$

Отсюда следует

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, [N]} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, [N]}. \quad (\text{П5.6})$$

Аналогичным образом при $V = \text{const}$ на множестве (S, N) получается связь между производными:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S, [V]} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{N, [V]}. \quad (\text{П5.7})$$

Таким же путем при $S = \text{const}$ на множестве (V, N) получаем равенство

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{V,[S]} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,[S]}. \quad (\text{П5.8})$$

Методом якобианов равенства (П5.6)–(П5.8) доказываются элементарно. При доказательстве используются соответствующие калибровочные соотношения (см. прил. 1, 2), не содержащие величины, которые в индексах записываются в квадратных скобках, так как иначе мы придем к противоречию (см. прил. 3).

На множестве естественных (т.е. «своих») переменных из дифференциала энергии Гельмгольца (см. (П5.4)) следует

$$-S = (\partial F / \partial T)_{V,N}, \quad -P = (\partial F / \partial V)_{T,N}, \quad \mu = (\partial F / \partial N)_{T,V}. \quad (\text{П5.9})$$

Из полноты исходного дифференциала при соответствующих условиях связи вытекают определенные соотношения, а именно: при $N = \text{const}$ на множестве (T, V) имеем

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right\}_{T,[N]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right\}_{V,[N]}$$

или

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right)_{V,T,[N]} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right)_{T,V,[N]}.$$

Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,[N]} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,[N]}. \quad (\text{П5.10})$$

При $T = \text{const}$ на множестве (V, N) получаем

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_N \right\}_{V,[T]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_V \right\}_{N,[T]}$$

или

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V} \right)_{N,V,[T]} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N} \right)_{V,N,[T]}.$$

Отсюда следует, что

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{V,[T]} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,[T]}. \quad (\text{П5.11})$$

На множестве (T, N) при условии $V = \text{const}$ выполняются равенства:

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_T \right\}_{N,[V]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_N \right\}_{T,[V]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial N} \right)_{T,N,[V]} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial N \partial T} \right)_{N,T,[V]},$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,[V]} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,[V]}. \quad (\text{П5.12})$$

Энтальпия найдена на естественных переменных (S, P, N) . Поэтому из ее дифференциала (см. (П5.4)) определяются величины

$$T = (\partial W / \partial S)_{P,N}, \quad V = (\partial W / \partial P)_{S,N}, \quad \mu = (\partial W / \partial N)_{S,P}. \quad (\text{П5.13})$$

При условии $N = \text{const}$ на множестве (S, P) выполняются соотношения

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_P \right\}_{S,[N]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_S \right\}_{P,[N]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 W}{\partial P \partial S} \right)_{S,[N]} = \left(\frac{\partial^2 W}{\partial S \partial P} \right)_{P,[N]}.$$

Далее имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,[N]} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,[N]}. \quad (\text{П5.14})$$

На множестве (S, N) при $P = \text{const}$, в свою очередь, имеем

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial W}{\partial N} \right)_S \right\}_{N,[P]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_N \right\}_{S,[P]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 W}{\partial S \partial N} \right)_{N,[P]} = \left(\frac{\partial^2 W}{\partial N \partial S} \right)_{S,[P]},$$

откуда получаем

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{N,[P]} = \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,[P]}. \quad (\text{П5.15})$$

Наконец, при $S = \text{const}$ на множестве (P, N) по аналогии заключаем, что

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial W}{\partial N} \right)_P \right\}_{N,[S]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_N \right\}_{P,[S]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 W}{\partial P \partial N} \right)_{N,[S]} = \left(\frac{\partial^2 W}{\partial N \partial P} \right)_{P,[S]}$$

или

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{N,[S]} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{P,[S]}. \quad (\text{П5.16})$$

Исходя из дифференциала потенциала Гиббса (см. (П5.4)), получаем следующие соотношения:

$$-S = (\partial G / \partial T)_{P,N}, \quad V = (\partial G / \partial P)_{T,N}, \quad \mu = (\partial G / \partial N)_{T,P}. \quad (\text{П5.17})$$

Для вторых производных в различных случаях будем иметь нижеследующее.

Для $N = \text{const}$ на множестве (T, P)

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right\}_{T,[N]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right\}_{P,[N]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right)_{T,[N]} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)_{P,[N]}$$

или

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,[N]} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,[N]}. \quad (\text{П5.18})$$

В случае $P = \text{const}$ на множестве переменных (T, N) получаем

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_N \right\}_{T,[P]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_T \right\}_{N,[P]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N \partial T} \right)_{T,[P]} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial N} \right)_{N,[P]}$$

или

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,[P]} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,[P]}. \quad (\text{П5.19})$$

Для варианта $T = \text{const}$ на множестве (P, N) получаем

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_N \right\}_{P,[T]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_P \right\}_{N,[T]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N \partial P} \right)_{P,[T]} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial N} \right)_{N,[T]}$$

или

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{P,[T]} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{N,[T]}. \quad (\text{П5.20})$$

Дифференциал большого термодинамического потенциала (см. (П5.4)) позволяет нам определить

$$-S = (\partial \Omega / \partial T)_{V,\mu}, \quad -P = (\partial \Omega / \partial V)_{T,\mu}, \quad -N = (\partial \Omega / \partial \mu)_{T,V}. \quad (\text{П5.21})$$

Для такого потенциала при $\mu = \text{const}$ на множестве (T, V) имеем

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_V \right\}_{T,[\mu]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_T \right\}_{V,[\mu]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial V \partial T} \right)_{T,[\mu]} = \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial T \partial V} \right)_{V,[\mu]}$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,[\mu]} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,[\mu]}. \quad (\text{П5.22})$$

Для $V = \text{const}$ на множестве (T, μ) находим

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_\mu \right\}_{T,[V]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_T \right\}_{\mu,[V]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu \partial T} \right)_{T,[V]} = \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial T \partial \mu} \right)_{\mu,[V]}$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,[V]} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,[V]}. \quad (\text{П5.23})$$

Если $T = \text{const}$, на множестве (V, μ) имеем

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{\mu} \right\}_{V,[T]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_V \right\}_{\mu,[T]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu \partial V} \right)_{V,[T]} = \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial V \partial \mu} \right)_{\mu,[T]}$$

или

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{V,[T]} = \left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_{\mu,[T]}. \quad (\text{П5.24})$$

Дифференциал такого нетрадиционного потенциала, как энтропия, рассмотрим поочередно на двух множествах: (U, V, N) и (W, P, N) (см. (П5.4)). Для первого из них получаем

$$1/T = (\partial S / \partial U)_{V,N}, \quad P/T = (\partial S / \partial V)_{U,N}, \quad \mu/T = (\partial S / \partial N)_{U,V}. \quad (\text{П5.25})$$

Условия полноты при $N = \text{const}$ на множестве (U, V) дает

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \right\}_{U,[N]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \right\}_{V,[N]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} \right)_{U,[N]} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)_{V,[N]},$$

откуда следует

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \right) \right)_{U,[N]} = \left(\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{P}{T} \right) \right)_{V,[N]}. \quad (\text{П5.26})$$

При условии $V = \text{const}$, когда переменными являются (U, N) :

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_U \right\}_{N,[V]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N \right\}_{U,[V]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N} \right)_{N,[V]} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N \partial U} \right)_{U,[V]},$$

а значит,

$$\left(\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)_{N,[V]} = \left(\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{1}{T} \right) \right)_{U,[V]}. \quad (\text{П5.27})$$

В случае $U = \text{const}$, когда переменными выступают (N, V) , имеем

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_N \right\}_{V,[U]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_V \right\}_{N,[U]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N \partial V} \right)_{V,[U]} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N} \right)_{N,[U]},$$

иначе говоря,

$$\left(\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{P}{T} \right) \right)_{V,[U]} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)_{N,[U]}. \quad (\text{П5.28})$$

Для второго из них получаем

$$1/T = (\partial S / \partial W)_{P,N}, \quad V/T = (\partial S / \partial P)_{W,N}, \quad \mu/T = (\partial S / \partial N)_{W,V}. \quad (\text{П5.29})$$

Условия полноты при $N = \text{const}$ на множестве (W, V) дает

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial W} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_W \right\}_{P,[N]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial W} \right)_P \right\}_{W,[N]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial W \partial P} \right)_{P,[N]} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial P \partial W} \right)_{W,[N]},$$

откуда вытекает

$$\left(\frac{\partial}{\partial W} \left(\frac{V}{T} \right) \right)_{P,[N]} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{1}{T} \right) \right)_{W,[N]}. \quad (\text{П5.30})$$

Если $P = \text{const}$ и переменными выступают (W, N) , то

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial W} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_W \right\}_{N,[P]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial S}{\partial W} \right)_N \right\}_{W,[P]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial W \partial N} \right)_{N,[P]} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N \partial W} \right)_{W,[P]}.$$

Другими словами,

$$\left(\frac{\partial}{\partial W} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)_{N,[P]} = \left(\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{1}{T} \right) \right)_{W,[P]}. \quad (\text{П5.31})$$

В случае, когда $W = \text{const}$ и, соответственно, переменными являются (P, N) , получаем

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_P \right\}_{N,[W]} = \left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_N \right\}_{P,[W]} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial P \partial N} \right)_{N,[W]} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N \partial P} \right)_{P,[U]},$$

иначе говоря,

$$\left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)_{N,[W]} = \left(\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{V}{T} \right) \right)_{P,[W]}. \quad (\text{П5.32})$$

1. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
2. Задачи по термодинамике и статистической физике, П. Ландсберг (ред.), Мир, Москва (1974).
3. Б. Шутц, Геометрические методы математической физики, Мир, Москва (1984).
4. V. Shelest, A. Hristov, D. Chervinskii, V. Rumyantsev, Journal of Photonic Materials and Technology **3**, 6 (2017).
5. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, ФТВД **27**, № 4, 5 (2017).
6. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **28**, № 4, 83 (2018).
7. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **29**, № 1, 5 (2019).
8. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **29**, № 3, 47 (2019).
9. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
10. Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, Наука, Москва (1972).
11. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).
12. А.М. Федорченко, Введение к курсу статистической физики и термодинамики, Высшая школа, Киев (1973).
13. А.И. Ансельм, Основы статистической физики и термодинамики, Наука, Москва (1973).

V.V. Shelest, D.A. Chervinskii

APPLICATION OF CALCULATION OF DIFFERENTIAL FORMS TO
THERMODYNAMICS.

V. ASPECTS OF THE USE OF EXTERNAL DIFFERENTIAL FORMS
APPLICATIONS IN THE ANALYSIS OF THE SYSTEMS WITH
CHANGEABLE PARTICLES NUMBER

Methodological aspects of such a branch of mathematics as calculation of external differential forms have been demonstrated. It is shown that the language of this mathematical apparatus allows description of the physical properties of condensed matter within the frameworks of thermodynamical conceptions as logically as it is done by traditional mathematical methods.

Keywords: external differential forms, thermodynamic forces and coordinates, thermodynamic coefficients, calorimetric coefficients

PACS: 62.50.+p, 62.65.+k, 64.10.+h, 64.70.Kb

Е.П. Троицкая¹, Е.А. Пилипенко¹, Е.Е. Горбенко²

ВЛИЯНИЕ ТРЕХЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ДЕФОРМАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ НА ЭНЕРГИЮ НУЛЕВЫХ КОЛЕБАНИЙ СЖАТЫХ КРИСТАЛЛОВ Ar, Kr И Xe

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

²Луганский национальный аграрный университет

Статья поступила в редакцию 2020 года

В модели деформируемых и поляризуемых атомов построена динамическая матрица кристаллов инертных газов (КИГ) на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания с учетом трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях. Проведены ab initio расчеты энергии фононов для сжатых КИГ в двух и десяти точках главного значения метода Чади–Коэна в широком интервале давлений. Вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях различен для разных точек главного значения и увеличивается с ростом давления. Показано, что в фононных частотах и энергии нулевых колебаний, рассчитанной методом Чади–Коэна, вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек соседних атомов мал на фоне парного взаимодействия даже при высоком давлении и наиболее заметен в Хе. Проведено сравнение рассчитанной энергии нулевых колебаний в кристаллах ряда Ar–Xe с имеющимися экспериментальными данными при $p = 0$ и результатами других авторов.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, трехчастичное взаимодействие, деформация электронных оболочек, фононные частоты, энергия нулевых колебаний, высокое давление

Введение

Кристаллы инертных газов являются простейшими молекулярными кристаллами, которые состоят из слабозаимодействующих атомов с полностью заполненными оболочками. Как показывает эксперимент, все КИГ (кроме Ne) при нормальном давлении кристаллизуются в гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру [1]. В отличие от Ne, который сохраняет ГЦК-структуру вплоть до давления металлизации, в более тяжелых кристаллах Ar, Kr и Xe под давлением происходят структурные ГЦК–ГПУ-переходы. Однако ранние теоретические исследования на базе парных потенциалов, таких как потенциал Леннарда–Джонса, однозначно предсказывают гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру для всех КИГ [2,3], что приводит к хорошо известной «проблеме структуры КИГ» [4,5]. Трудность этой

проблемы обусловлена незначительными различиями в энергиях между ГЦК- и ГПУ-структурами (около 0.01% энергии связи) [6]. Использование в расчетах более точных потенциалов все равно приводит к предпочтению ГПУ-структуры даже после учета трехчастичного взаимодействия, и только включение эффектов нулевых колебаний изменяет ситуацию в пользу ГЦК-структуры [7–10].

Не намного лучше получается результат в *ab initio* расчетах на основе теории функционала плотности (density functional theory – DFT), хотя некоторые из них показали энергетическую выгодность ГЦК-структуры при нормальном давлении [11–13]. В большинстве теоретических исследований (в том числе и в DFT) используется модель жестких сферических атомов. Несмотря на то, что поляризуемость КИГ достаточно мала, эти кристаллы не могут быть адекватно описаны в рамках модели сферических атомов, поскольку основные сдерживающие их силы – дальнodelействующие силы Ван-дер-Ваальса – есть результат взаимного деформирующего и поляризующего действия атомов. В настоящее время DFT не в состоянии учесть оба типа дисперсных взаимодействий, таких как дальнodelействующее взаимодействие Ван-дер-Ваальса (потенциал притяжения) и эффекты перекрытия электронных оболочек атома в короткodelействующем потенциале отталкивания. По мнению авторов [14,15], квантово-теоретический метод обеспечивает описание обоих типов взаимодействия с достаточно высокой точностью. На основе этого метода в работе [16] было получено уравнение состояния (equation of state – EOS) кристаллического Ag в хорошем согласии с экспериментом с учетом двух-, трех- и четырехчастичных сил, решеточных колебаний в ангармоническом приближении и температурных эффектов в модели Эйнштейна. Наиболее значительные поправки в EOS Ag вносят энергия нулевых колебаний в гармоническом приближении при низких давлениях и многочастичное взаимодействие при высоких давлениях [16].

В недавних работах [17,18] формирование структуры твердого тела из атомов и молекул в газовой или жидкой фазе изучалось на основе потенциала Леннарда-Джонса. Наиболее реалистичный расширенный потенциал Леннарда-Джонса, выбранный из расчетов связанных кластеров для димера инертного газа, приводит к повышению числа неизоморфных кластеров, хотя потенциальная кривая при этом очень похожа на кривую (6, 12) данного потенциала. Авторы [17,18] придерживаются мнения, что между теорией и экспериментом все еще большое расхождение, несмотря на все достижения в кластерной физике.

В связи с этим важно рассчитать энергию нулевых колебаний из первых принципов в едином подходе, позволяющем получить как многочастичное взаимодействие в короткodelействующем потенциале отталкивания, так и дальнodelействующее взаимодействие Ван-дер-Ваальса (потенциал притяжения), которое представляет собой результат взаимного деформирующего и поляризующего действия атомов.

В предыдущей работе [19] на основе неэмпирической версии квантово-механической модели деформируемых и поляризуемых атомов (модель Толпыго, см. [20] и ссылки там) нами построена динамическая матрица с учетом обоих видов трехчастичных взаимодействий за счет как перекрытия электронных оболочек, так и их деформации. Это позволило рассчитать для кристаллического Ne фононные частоты в нужных точках зоны Бриллюэна и, используя метод Чади–Коэна, энергию нулевых колебаний в широком интервале давлений.

Цель настоящей работы – исследовать влияние трехчастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания и деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях на фононы и энергию нулевых колебаний кристаллических Ag, Kr и Xe при низких и высоких давлениях.

1. Динамическая матрица кристаллов инертных газов

В используемой модели Толпыго потенциальная энергия решетки U получена путем нахождения минимума среднего гамильтониана электронной подсистемы \bar{H} по вариационным параметрам c_i^l и $c_{ij}^{ll'}$, описывающим слабую деформацию электронной волновой функции, при произвольных фиксированных смещениях ядер \mathbf{u}^l и произвольных дипольных моментах \mathbf{P}^l (см. [20] и ссылки там):

$$U = \min \bar{H} = \text{const} + \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \beta^l \mathbf{P}^l - \frac{1}{2} \sum_{l'} \frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{l'} K(\mathbf{P}^l, \mathbf{P}^{l'}) + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) \right\}. \quad (1)$$

Здесь первые два члена описывают деформацию электронных оболочек в дипольном приближении (α – коэффициент дипольной поляризуемости); следующий член дает силы Ван-дер-Ваальса; K – кулоновское (в классическом смысле) взаимодействие всех диполей \mathbf{P}^l между собой; последнее слагаемое – короткодействующее отталкивание E_{sr} , которое наряду с парным взаимодействием содержит трехчастичные силы за счет деформации электронных оболочек атомов и их перекрытия [21].

Тогда уравнения колебаний запишутся как

$$m_e \ddot{u}_\alpha^l = - \frac{\partial U}{\partial u_\alpha^l}, \quad \frac{\partial U}{\partial P_\alpha^l} = 0, \quad (2)$$

где m_e – масса электрона. Выполняя дифференцирование в уравнениях (2), подставляя все переменные $\mathbf{p}^l = e\mathbf{u}^l$, \mathbf{P}^l в виде плоских волн $\exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t\}$ и суммируя по $l'l''$, можно получить уравнения для амплитуд p_α , P_α с учетом трехчастичного взаимодействия.

Для определения собственных частот $\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ две группы уравнений (2) удобнее записать как

$$M\omega_{\lambda\mathbf{k}}^2 P_\alpha = \sum_{\beta} (A_{\alpha\beta} P_\beta + B_{\alpha\beta} P_\beta), \quad (3)$$

$$m\omega_{\lambda\mathbf{k}}^2 P_\alpha = \sum_{\beta} (B_{\beta\alpha}^* P_\beta + C_{\alpha\beta} P_\beta), \quad (4)$$

где M – масса атома; m – некоторая «фиктивная» масса порядка массы электронной оболочки, введенная исключительно для удобства расчетов, поскольку диагонализация матрицы 6×6 технически более проста, чем процедура исключения всех \mathbf{P} из второй группы уравнений при $m = 0$, как этого требует адиабатическое приближение. Таким образом, удобно ввести матрицу

$$D = \begin{pmatrix} D^{(1)} & D^{(2)} \\ D^{(2)} & D^{(3)} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

каждый элемент которой представляет собой матрицу 3×3 :

$$D^{(1)} = \begin{pmatrix} A_{11}(\mathbf{k}) & A_{12}(\mathbf{k}) & A_{13}(\mathbf{k}) \\ A_{21}(\mathbf{k}) & A_{22}(\mathbf{k}) & A_{23}(\mathbf{k}) \\ A_{31}(\mathbf{k}) & A_{32}(\mathbf{k}) & A_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Аналогичное построение осуществляем для матриц $D^{(2)}(B_{\alpha\beta}(\mathbf{k}))$ и $D^{(3)}(C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}))$ (см. подробнее [19]).

Для примера приведем элементы матрицы $D^{(1)}$, в которой учтены трехчастичные силы в короткодействующем потенциале отталкивания, обусловленные перекрытием электронных оболочек атомов. Диагональные элементы матрицы имеют вид

$$A_{11}(\mathbf{k}) = A_{xx}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[(H_0 + \delta H) \mu(\mathbf{k}) + (G_0 + \delta G) v_x(\mathbf{k}) + F \xi(\mathbf{k}) + \right. \\ \left. + E \zeta_x(\mathbf{k}) + V_t \vartheta_x(\mathbf{k}) + B \chi_{xx}(\mathbf{k}) \right]. \quad (7)$$

Для остальных элементов матрицы учитываем, что $1 \rightarrow x$, $2 \rightarrow y$ и $3 \rightarrow z$, $4 \rightarrow x$ и т.д. Недиagonальные элементы представим в виде

$$A_{12}(\mathbf{k}) = A_{21}(\mathbf{k}) = A_{xy}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[(G_0 + \delta G) \tau_{xy}(\mathbf{k}) + B \chi_{xy}(\mathbf{k}) \right], \\ A_{13}(\mathbf{k}) = A_{31}(\mathbf{k}) = A_{xz}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[(G_0 + \delta G) \tau_{xz}(\mathbf{k}) + B \chi_{xz}(\mathbf{k}) \right], \quad (8) \\ A_{23}(\mathbf{k}) = A_{32}(\mathbf{k}) = A_{yz}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[(G_0 + \delta G) \tau_{yz}(\mathbf{k}) + B \chi_{yz}(\mathbf{k}) \right];$$

$$\begin{aligned}\mu(\mathbf{k}) &= 3 - \frac{1}{2} \sum_{\gamma \neq \delta} \cos k_\gamma \cos k_\delta; \quad v_\alpha(\mathbf{k}) = 2 - \cos k_\alpha \sum_{\gamma \neq \alpha} \cos k_\gamma; \\ \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) &= \sin k_\alpha \sin k_\beta; \\ \xi(\mathbf{k}) &= 3 - \sum_{\gamma} \cos 2k_\gamma; \quad \zeta_\alpha(\mathbf{k}) = 1 - \cos 2k_\alpha; \quad \vartheta_\alpha(\mathbf{k}) = 1 - \cos k_{\alpha+1} \cos k_{\alpha+2}; \\ \mathbf{k} &= a\mathbf{K} = \pi\mathbf{q}.\end{aligned}$$

Здесь \mathbf{k} – безразмерный волновой вектор; $H_0(a\sqrt{2})$ и $G_0(a\sqrt{2})$ – соответственно первая и вторая производные короткодействующего парного потенциала отталкивания для равновесных расстояний первых соседей; аналогично для вторых соседей $F = H_0(2a)$ и $E = G_0(2a)$; параметры δG , δH и V_t описывают трехчастичные короткодействующие силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек (недеформированных) атомов (см. [20] и ссылки там); B определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса; $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ – функции \mathbf{k} , происходящие от ван-дер-ваальсовых сил.

Деформация электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях описывается элементами матрицы $D^{(2)}$. Таким образом, диагонализация динамической матрицы D даст нам фононные частоты в любой точке зоны Бриллюэна, например в точках главного значения метода Чади–Коэна [22].

2. Энергия фононов в точках главного значения

Все параметры короткодействия (как парные, так и трехчастичные) рассчитываются точно. При нахождении константы Ван-дер-Ваальса необходимо учитывать условие равновесия

$$H_0 + \delta H + 2F - 2R_t = 0.30112B, \quad (9)$$

где $R_t = -\frac{a}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da}$; $W_3(a) = -24S^2(a\sqrt{2})f\left(\frac{\sqrt{6}}{2}a\right)$; S – интеграл перекрытия.

Для кристаллов ряда Ag–Xe в приложении приведены значения рассчитанных параметров парного короткодействия G_0 , H_0 , E , F , трехчастичного взаимодействия δH , δG , V_t , дипольной деформации h , g , а также параметр Ван-дер-Ваальса B при различных сжатиях $u = \Delta V / V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, где V_0 – объем при $p = 0$).

Суммы $\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ представляют собой вклад в динамическую матрицу дальнедействующих кулоновских (матрица $D^{(3)}$) и ван-дер-ваальсовых (матрица $D^{(1)}$) сил и рассчитываются точно. Они не зависят от конкретных параметров кристалла и одинаковы для всех веществ, имеющих одинаковый тип решетки. Точно рассчитанные значения сумм $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и $\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ для двух и десяти точек главного значения приведены в [23].

Безразмерные параметры парного короткодействия H_0 , G_0 , F , E , трехчастичного δH , δG , V_t взаимодействия и дипольной деформации h , g в зависимости от сжатия u для кристаллов ряда Ag–Xe

u	p , GPa	H_0	G_0	F	E	δG	δH	V_t	B	g	h	A
		$\times 10^2$										
Ar												
0	0.204	−4.700	38.580	−0.030	0.420	1.012	−0.503	−0.564	16.031	−16.212	5.032	0.087
0.1	0.270	−7.360	57.600	−0.070	0.820	1.633	−0.823	−0.907	19.102	−24.204	7.880	0.097
0.2	1.460	−11.810	88.130	−0.150	1.650	2.692	−1.384	−1.491	23.251	−37.033	12.644	0.109
0.3	4.398	−19.540	139.190	−0.320	3.390	4.528	−2.385	−2.498	29.044	−58.489	20.921	0.124
0.4	11.926	−33.790	229.370	−0.750	7.380	7.763	−4.226	−4.270	37.557	−96.384	36.177	0.145
0.5	32.716	−61.980	400.800	−1.880	17.290	13.490	−7.680	−7.402	50.888	−168.420	66.359	0.174
0.6	97.978	−123.97	762.540	−5.300	45.130	23.397	−14.217	−12.819	73.810	−320.427	132.728	0.217
0.7	351.101	−284.20	1659.02	−17.793	140.01	38.778	−26.128	−21.254	119.245	−697.137	304.279	0.289
0.71	405.195	−312.13	1812.3	−20.367	158.98	40.541	−27.681	−22.209	126.177	−761.547	334.182	0.300
Kr												
0	0.036	−6.700	55.500	−0.004	0.320	2.616	−1.297	−1.437	22.740	−22.589	6.365	0.108
0.1	0.648	−10.500	80.840	−0.030	0.760	4.064	−2.063	−2.234	27.100	−32.902	9.975	0.120
0.2	2.209	−16.640	119.350	−0.110	1.710	6.387	−3.336	−3.512	32.749	−48.575	15.808	0.136
0.3	5.771	−26.830	179.630	−0.300	3.770	10.154	−5.484	−5.582	41.202	−73.109	25.489	0.155
0.4	14.136	−44.420	277.880	−0.790	8.400	14.549	−9.136	−8.913	53.268	−113.097	42.199	0.181
0.5	35.205	−76.560	447.440	−2.080	19.036	26.125	−15.562	−14.388	72.191	−182.108	72.732	0.217
0.6	93.4547	−140.40	766.380	−5.790	47.560	40.886	−26.341	−22.546	104.714	−311.917	133.380	0.271
0.68	222.9945	−244.75	1265.5	−14.177	105.56	53.452	−38.696	−30.12	151.883	−515.059	232.513	0.339
Xe												
0	0.187	−9.690	82.620	−0.130	0.490	6.155	−3.051	−3.300	33.872	−20.106	6.273	0.138
0.1	1.109	−15.300	118.300	−0.140	0.160	9.072	−4.767	−5.042	40.374	−28.789	9.905	0.153
0.2	3.056	−24.100	169.400	−0.110	0.810	13.801	−7.433	−7.628	49.130	−41.225	15.602	0.172
0.3	7.215	−38.100	243.110	−0.050	3.370	21.103	−11.744	−11.611	61.377	−59.163	24.666	0.197
0.4	16.257	−60.490	349.730	−0.600	9.760	32.117	−18.717	−17.656	79.350	−85.110	39.161	0.230
0.5	36.603	−97.140	505.280	−2.3400	26.010	47.859	−29.790	−26.377	107.535	−122.965	62.888	0.276
0.6	84.43	−158.80	737.480	−7.7600	69.540	67.202	−45.939	−37.010	155.979	−179.473	102.807	0.344

Примечание: B – безразмерная константа Ван-дер-Ваальса, A – безразмерная поляризуемость атома.

Таблица 1

Частоты $\hbar\omega_{\lambda k}$ [meV] в моделях MT_0 , MT_2 и относительный вклад эффектов деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях γ_1 [%] при различных степенях сжатия для кристаллического Ag

Теория	$\hbar\omega_{\lambda k}$ в модели MT_0				$\hbar\omega_{\lambda k}$ в модели MT_2				γ_1			
u	0	0.3	0.6	0.71	0	0.3	0.6	0.71	0	0.3	0.6	0.71
$\begin{matrix} p, \text{ GPa} \\ \mathbf{k}, \lambda \end{matrix}$	0	4.4	97.92	405.2	0	4.4	97.92	405.2	0	4.4	97.92	405.2
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\mathbf{k}_1[7/8;3/8;1/8]$	5.30	12.83	40.66	74.48	5.29	12.80	40.42	54.41	0.12	0.27	0.59	26.95
	6.62	16.39	52.16	94.75	6.59	16.17	47.85	71.15	0.40	1.30	8.27	24.90
	7.71	19.41	62.36	113.46	7.66	18.97	52.74	74.78	0.66	2.24	15.41	34.09
$\mathbf{k}_2[7/8;1/8;1/8]$	5.46	13.14	41.06	74.39	5.45	13.09	40.57	45.17	0.15	0.37	1.20	39.28
	5.91	14.42	45.49	82.55	5.90	14.32	43.82	73.04	0.24	0.72	3.66	11.52
	8.16	20.65	66.54	121.14	8.10	20.12	54.76	75.10	0.76	2.58	17.71	38.00
$\mathbf{k}_3[5/8;5/8;1/8]$	4.53	10.76	33.82	62.15	4.53	10.75	33.67	50.68	0.03	0.02	0.44	18.46
	6.33	15.71	50.07	90.96	6.31	15.53	46.24	58.80	0.36	1.19	7.65	35.36
	7.76	19.69	63.77	116.56	7.71	19.22	53.44	72.20	0.71	2.39	16.20	38.06
$\mathbf{k}_4[5/8;3/8;3/8]$	4.14	9.78	30.63	56.21	4.14	9.78	30.34	33.63	0.02	0.00	0.94	40.16
	4.57	11.01	34.82	63.81	4.56	10.99	34.81	51.13	0.06	0.11	0.03	19.88
	8.25	21.18	69.02	126.37	8.18	20.57	55.46	63.67	0.86	2.88	19.65	49.62
$\mathbf{k}_5[5/8;3/8;1/8]$	4.49	10.46	32.60	59.80	4.49	10.46	32.49	57.33	0.04	0.03	0.32	4.12
	5.63	13.65	42.88	77.56	5.62	13.55	41.05	57.78	0.23	0.72	4.28	25.50
	7.92	19.71	63.50	116.06	7.88	19.28	53.98	70.46	0.62	2.21	14.99	39.29
$\mathbf{k}_6[5/8;1/8;1/8]$	4.61	11.18	34.80	62.84	4.65	11.15	34.53	62.13	0.79	0.26	0.80	1.13
	4.81	11.77	36.97	67.00	4.85	11.73	36.35	63.37	0.79	0.38	1.68	5.41
	7.04	18.29	59.67	109.44	7.09	17.93	52.19	69.56	0.65	1.95	12.53	36.44

Продолжение таблицы 1

$k_7[5/8;3/8;1/8]$	3.52	8.25	25.86	47.72	3.52	8.25	25.23	38.49	0.00	0.02	2.43	19.34
	3.52	8.25	25.86	47.72	3.52	8.25	25.23	38.49	0.00	0.02	2.43	19.34
	7.80	20.13	65.84	120.67	7.74	19.61	54.38	50.23	0.79	2.61	17.41	58.38
$k_8[5/8;1/8;1/8]$	3.01	7.01	22.20	41.62	3.01	7.00	21.15	26.74	0.00	0.10	4.75	35.75
	4.22	10.24	32.05	57.85	4.22	10.21	31.59	55.32	0.11	0.30	1.41	4.37
	6.68	17.27	56.56	103.83	6.39	16.94	49.78	67.27	0.57	1.86	11.98	35.22
$k_9[3/8;1/8;1/8]$	3.01	7.21	22.70	41.50	3.01	7.21	22.69	41.18	0.02	0.03	0.05	0.77
	3.20	7.64	23.68	42.65	3.20	7.64	23.64	42.62	0.04	0.09	0.17	0.06
	5.31	13.83	45.53	83.86	5.30	13.67	42.26	66.91	0.36	1.15	7.18	20.21
$k_{10}[1/8;1/8;1/8]$	1.46	3.42	10.72	19.77	1.46	3.42	10.67	19.08	0.01	0.00	0.45	3.53
	1.46	3.42	10.72	19.77	1.46	3.42	10.67	19.08	0.01	0.00	0.45	3.53
	3.16	8.27	27.18	49.87	3.16	8.24	26.46	1012.3	0.14	0.44	2.65	6.98
Средние значения									0.44	0.87	5.92	23.19

Примечание: $\gamma_1 = \left[\frac{|\omega(MT_0) - \omega(MT_2)|}{\omega(MT_0)} \right] \cdot 100\%$.

Таблица 2

Частоты $\hbar\omega_{\lambda k}$ [meV], рассчитанные по двухточечной схеме Чади–Коэна в моделях МЗ, МЗа, МТ₀, МТ₂, и относительные вклады трехчастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях γ_i [%] при различных степенях сжатия для ряда Ar–Xe

u	\mathbf{k}, λ	$\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$				γ_1	γ_2	γ_3
		MT ₀	MT ₂	M3	M3a			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ar								
0	\mathbf{k}_1	4.839	4.835	4.940	4.937	0.076	2.057	2.076
		5.767	5.753	5.811	5.801	0.244	0.762	0.824
		7.868	7.810	7.828	7.784	0.731	0.503	0.329
	\mathbf{k}_2	2.692	2.692	2.775	2.775	0.004	3.016	3.016
		2.692	2.692	2.775	2.775	0.004	3.016	3.016
		5.902	5.875	5.859	5.838	0.459	0.736	0.630
Средние значения					0.253	1.682	1.649	
0.3	\mathbf{k}_1	11.575	11.560	11.849	11.837	0.136	2.306	2.344
		14.193	14.087	14.300	14.220	0.744	0.748	0.939
		20.008	19.516	19.880	19.506	2.461	0.643	0.047
	\mathbf{k}_2	6.311	6.310	6.546	6.546	0.011	3.596	3.599
		6.311	6.310	6.546	6.546	0.011	3.596	3.599
		15.343	15.112	15.208	15.032	1.507	0.888	0.532
Средние значения					0.812	1.963	1.843	
0.71	\mathbf{k}_1	65.920	51.211	67.393	67.331	22.313	2.186	23.941
		82.288	65.836	83.025	73.000	19.993	0.888	9.814
		118.288	73.855	118.030	76.819	37.564	0.219	3.859
	\mathbf{k}_2	36.510	32.249	37.734	34.675	11.671	3.244	6.995
		36.510	32.249	37.734	34.675	11.671	3.244	6.995
		92.242	67.029	91.857	73.493	27.334	0.419	8.795
Средние значения					21.758	1.7	10.067	
Kr								
0	\mathbf{k}_1	3.615	3.607	3.749	3.745	0.210	3.590	3.672
		4.357	4.335	4.413	4.399	0.519	1.273	1.468
		6.009	5.933	5.951	5.902	1.260	0.976	0.529
	\mathbf{k}_2	1.985	1.985	2.098	2.098	0.015	5.376	5.382
		1.985	1.985	2.098	2.098	0.015	5.376	5.382
		4.517	4.483	4.455	4.432	0.759	1.403	1.137
Средние значения					0.463	2.999	2.928	
0.3	\mathbf{k}_1	7.882	7.858	8.247	8.233	0.307	4.430	4.553
		9.855	9.724	10.003	9.920	1.334	1.476	1.981
		14.128	13.598	13.975	13.634	3.754	1.097	0.266
	\mathbf{k}_2	4.199	4.199	4.518	4.518	0.007	7.054	7.057
		4.199	4.199	4.518	4.518	0.007	7.054	7.057
		10.860	10.621	10.695	10.540	2.199	1.546	0.769
Средние значения					1.268	3.776	3.614	

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.68	k ₁	29.860	29.671	31.527	31.412	0.635	5.286	5.544
		38.544	35.559	39.407	37.682	7.745	2.189	5.635
		56.931	36.614	56.770	44.697	35.686	0.283	18.084
	k ₂	15.896	13.020	17.306	15.693	18.094	8.145	17.031
		15.896	13.020	17.306	15.693	18.094	8.145	17.031
		44.580	36.218	44.262	39.073	18.757	0.719	7.306
Средние значения					16.502	4.128	11.772	
Xe								
0	k ₁	3.076	3.073	3.252	3.251	0.098	5.421	5.464
		3.756	3.745	3.824	3.818	0.288	1.781	1.902
		5.240	5.202	5.149	5.126	0.727	1.764	1.475
	k ₂	1.663	1.662	1.814	1.814	0.006	8.362	8.362
		1.663	1.662	1.814	1.814	0.006	8.362	8.362
		3.944	3.926	3.849	3.838	0.436	2.466	2.295
Средние значения					0.26	4.692	4.643	
0.3	k ₁	6.102	6.102	6.604	6.603	0.005	7.588	7.590
		7.839	7.805	8.045	8.025	0.436	2.555	2.743
		11.749	11.277	11.287	11.166	4.017	4.089	0.990
	k ₂	3.136	3.129	3.582	3.579	0.204	12.457	52.613
		3.136	3.129	3.582	3.579	0.204	12.457	61.101
		8.846	8.751	8.635	8.578	1.077	2.439	22.474
Средник значения					0.991	6.931	6.409	
0.6	k ₁	12.126	11.159	13.936	13.449	7.980	12.985	17.030
		16.801	16.800	17.662	17.662	0.004	4.877	4.879
		25.996	24.878	25.737	25.074	4.300	1.006	0.783
	k ₂	6.106	4.460	7.684	6.982	26.956	20.528	36.116
		6.106	4.460	7.684	6.982	26.956	20.528	36.116
		20.526	19.918	20.130	19.766	2.960	1.965	0.772
Средние значения					11.526	10.315	15.949	

Примечание:

$\gamma_1 = \left[|\omega(MT_0) - \omega(MT_2)| / \omega(MT_0) \right] \cdot 100\%$ – вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях;

$\gamma_2 = \left[|\omega(M3) - \omega(MT_0)| / \omega(M3) \right] \cdot 100\%$ – вклад трехчастичных сил, связанных с перекрытием электронных оболочек;

$\gamma_3 = \left[|\omega(M3a) - \omega(MT_2)| / \omega(M3a) \right] \cdot 100\%$ – вклад обоих видов трехчастичных сил, связанных как перекрытию, так и деформации электронных оболочек.

В табл. 1 представлены фононные частоты $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k}_i)$ для Ag, рассчитанные для десяти точек главного значения метода Чади–Коэна в моделях MT_0 (учитывается трехчастичное взаимодействие за счет перекрытия электронных оболочек и не учитывается деформация электронных оболочек атома) и MT_2 (учитываются трехчастичные силы за счет перекрытия электронных оболочек и деформация электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях) при сжатиях u от 0 до 0.71. Помимо

того, в таблице показан относительный вклад деформации электронных оболочек γ_1 . Видно, что фононные частоты достаточно чувствительны к добавлению этого вклада в парном и трехчастичном приближениях. В зависимости от точки зоны Бриллюэна он варьируется от 0.06 до 58.38% при сжатии $u = 0.71$, однако его средняя величина составляет 23.2%. Аналогичная тенденция наблюдается для остальных КИГ. Для тяжелых КИГ средняя величина γ_1 падает и составляет 16.50% при $u = 0.68$ для Кг и 11.53% при $u = 0.6$ для Хе (табл. 2).

Кроме расчетов в моделях MT_0 и MT_2 , мы провели для всех КИГ исследования фононных частот для двух точек главного значения в моделях МЗ (парное взаимодействие в короткодействующем потенциале отталкивания без учета деформации электронных оболочек атома) и МЗа (парное взаимодействие и учет деформации электронных оболочек атома в парном приближении). Такое количество различных моделей необходимо для того, чтобы рассчитать вклады всех трехчастичных сил в фононные частоты. Из сравнения результатов расчета фононных частот в моделях МЗ и MT_0 (табл. 2) видно, что относительный вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек γ_2 по сравнению с парным достаточно мал (для Аг среднее значение γ_1 равно 1.68% при $u = 0$ и 1.7% при $u = 0.71$; для Кг – 3.0% при $u = 0$ и 4.13% при $u = 0.68$; для Хе – 4.69% при $u = 0$ и 10.32% при $u = 0.6$). Сравнение МЗа и MT_2 показывает, что учет деформации электронных оболочек дипольного типа в трехчастичном приближении наряду с трехчастичными силами за счет перекрытия электронных оболочек приводит к увеличению вклада обоих видов трехчастичных сил в короткодействующем потенциале отталкивания при больших сжатиях (для Аг $\gamma_3 \approx 10.07\%$ при $u = 0.71$, для Кг $\gamma_3 \approx 11.77\%$ при $u = 0.68$, для Хе $\gamma_3 \approx 15.95\%$ при $u = 0.6$). При $p = 0$ среднее значение γ_3 близко к среднему значению γ_2 для всех КИГ. Отметим, что относительные вклады трехчастичного взаимодействия увеличиваются в ряду Аг–Хе. Ограничение сжатием $u_i = 0.71, 0.68, 0.6$ связано с абсолютной неустойчивостью ГЦК-решетки для Аг, Кг и Хе соответственно [24].

3. Энергия нулевых колебаний

В гармоническом приближении энергия связи E_{coh} задается известной формулой

$$E_{\text{coh}} = E_{zp} + E^* = \frac{N_A \Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3 k \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}) \left[\frac{1}{2} + n_{\lambda}(\mathbf{k}) \right]. \quad (10)$$

Здесь E_{zp} – энергия нулевых колебаний (ей соответствует слагаемое $1/2$ в скобках в (10)); N_A – число Авогадро; $\Omega = 2a^3$ – объем элементарной ячейки для КИГ в ГЦК-фазе; a – параметр решетки, равный половине ребра куба; $n_{\lambda}(\mathbf{k}) = [\exp(\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}) / k_B T) - 1]^{-1}$; $k_B = 1.3806662 \cdot 10^{-23}$ J/K – постоянная Больцмана.

Для вычисления интегралов по зоне Бриллюэна будем использовать метод Чади–Коэна [22]. Сущность данного метода состоит в замене интеграла по зоне Бриллюэна суммой значений подынтегральной функции с соответствующими весами в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами [25].

В работе [22] авторы предложили метод генерирования этих точек на основе двух точек главного значения \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 для определения искомой функции $f(\mathbf{k})$ в кристалле:

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} [3f(\mathbf{k}_1) + f(\mathbf{k}_2)], \quad \mathbf{k}_1 = \left[\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right], \quad \mathbf{k}_2 = \left[\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right]. \quad (11)$$

Тогда энергия нулевых колебаний, рассчитанная методом Чади–Коэна с использованием 2-точечной схемы (11), будет иметь вид

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{4} \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}_1) + \frac{1}{4} \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}_2) \right]. \quad (12)$$

На рисунке представлена энергия нулевых колебаний E_{zp} кристаллов ряда Ag–Xe, рассчитанная по 2-точечной схеме Чади–Коэна (12) в моделях МТ₂ и МТ₀ при различных степенях сжатия. Видно, что наибольшее различие между моделями наблюдается для кристаллического Ar и проявляется при $u > 0.5$

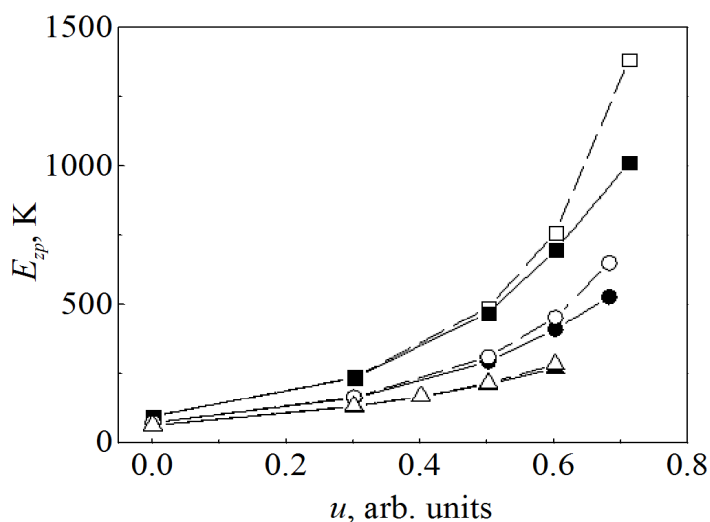


Рис. Энергия нулевых колебаний E_{zp} в зависимости от сжатия u для Ag (■), Kr (●) и Xe (▲). Светлые символы – E_{zp} , рассчитанная в модели МТ₀ (учитывается трехчастичное взаимодействие за счет перекрытия электронных оболочек и не учитывается деформация электронных оболочек атома); зачерненные символы – E_{zp} в модели МТ₂ (учитываются трехчастичные силы за счет перекрытия электронных оболочек и деформация электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях)

для Ar и Kr. Для Xe оно незначительно на всем интервале сжатий. Более детально вклады трехчастичных сил и деформации электронных оболочек в энергию нулевых колебаний показаны в табл. 3. Видно, что с ростом давления (сжатия) наблюдается увеличение вклада деформации электронных оболочек дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях γ_1 в энергию нулевых колебаний. Из сравнения результатов расчета в моделях МЗ, МТ₀ (γ_2) и МЗа, МТ₂ (γ_3) видно, что относительные вклады трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек γ_2 малы и незначительно увеличиваются с ростом давления только для Kr и Xe. Влияние обоих видов трехчастичного взаимодействия на E_{zp} более значительно ($\gamma_3 > \gamma_2$) для всего интервала сжатий, зависимость $\gamma_3(u)$ аналогична $\gamma_1(u)$. Для E_{zp} сжатых КИГ тенденции поведения γ_i ожидаемо близки к поведению средних значений γ_i , полученных при расчете энергии фононных частот.

Таблица 3

Энергия нулевых колебаний E_{zp} [K], рассчитанная по двухточечной схеме Чади–Коэна в моделях МЗ, МЗа, МТ₀, МТ₂, и относительные вклады трехчастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях γ_i [%] при различных степенях сжатия для ряда Ar–Xe

u	E_{zp}				γ_1	γ_2	γ_3
	MT ₀	MT ₂	M3	M3a			
Ar							
0	96.758	96.39	97.401	97.122	0.380	0.661	0.754
0.3	239.766	236.757	241.35	239.073	1.255	0.657	0.969
0.5	493.283	474.079	497.186	482.733	3.893	0.785	1.793
0.6	766.364	703.433	772.878	726.082	8.212	0.843	3.119
0.71	1399.43	1021.53	1410.92	1152.17	27.004	0.814	11.339
Kr							
0	73.152	72.641	73.967	73.639	0.699	1.101	1.355
0.3	166.604	163.271	168.854	166.722	2.001	1.333	2.070
0.5	313.05	296.977	318.69	308.519	5.134	1.770	3.741
0.6	457.506	413.889	466.756	439.682	9.534	1.982	5.866
0.68	656.201	533.5	670.137	597.387	18.699	2.079	10.694
Xe							
0	63.074	62.823	64.045	63.895	0.398	1.516	1.678
0.3	133.725	131.364	135.78	135.074	1.766	1.514	2.747
0.4	169.86	167.74	174.988	173.734	1.248	2.930	3.450
0.5	218.946	214.531	227.526	224.997	2.017	3.771	4.651
0.6	286.495	271.761	300.993	293.426	5.143	4.817	7.384

В настоящее время нам известны экспериментальные значения энергии нулевых колебаний E_{zp} только для Ar и Kr при $p = 0$ ($E_{zp} = 86.1 \pm 2.5$ K для Ar, $E_{zp} = 67.4 \pm 3$ K для Kr) [26]. Сравнение рассчитанных нами величин E_{zp}

в модели MT_2 (табл. 3) с экспериментальными данными показало, что погрешность наших расчетов $\gamma = 11.95\%$ для Ar [26] и $\gamma = 7.77\%$ для Kr. Как видно, рассчитанная нами величина E_{zp} хуже всего согласуется с экспериментом для Ar, хотя нужно отметить, что погрешность эксперимента составляет 3% для Ar и 4% для Kr. Авторами работы [9] была рассчитана энергия нулевых колебаний для всего ряда Ne–Xe в модели Дебая по формуле $(9/8)k_B T_{\text{Debye}}$ [27] (температура Дебая была взята из работы [28]) при $p = 0$. Погрешность с экспериментальными данными для Ar ($E_{zp} = 328 \mu\text{Hartree}$ (μH) = 103.6 K (1 H = 2 Ry = $31.5777 \cdot 10^4$ K)) и Kr ($E_{zp} = 257 \mu\text{H} = 81.16$ K) $\gamma \approx 20\%$, т.е. гораздо хуже согласуется с экспериментом, чем наши значения.

Отметим, что наилучшие значения E_{zp} получены нами в модели MT_2 , в которой учтены трехчастичное взаимодействие и деформация электронных оболочек атома дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях.

Заключение

Авторы работы [16], используя квантово-теоретический метод, проводили исследования влияния многочастичных сил, эффектов энергии нулевых колебаний и ангармонизма на уравнение состояния сжатого Ar. Динамическую часть рассчитывали в приближении Дебая и Эйнштейна. Количественный анализ показал, что наибольшее влияние, независимо от давления, имеют парные силы. Было также выявлено, что при давлении до 20 GPa достаточно учесть вклад трехчастичных сил, чтобы получить хорошее согласие с экспериментом. В то же время при высоком давлении ситуация иная. При давлении 20–100 GPa наблюдается существенное расхождение теоретических и экспериментальных данных, что, возможно, свидетельствует о необходимости включения четырех-, пяти- и более частичных сил. Это противоречит предыдущим результатам авторов, полученных при расчете EOS Ne [29], где для хорошего согласия с экспериментальными данными достаточно ограничиться рассмотрением парных и трехчастичных сил. Кроме этого, результаты [29] также подтверждают быструю сходимость разложения многочастичных сил для Ne даже при высоких давлениях. Поляризация Ar больше, чем у Ne, поэтому учет многочастичных сил становится более важным, сходимость n -частичного разложения несколько замедляется. Для получения хорошего согласия с экспериментом в расчет EOS Ar требуется включение по крайней мере четырехчастичных сил [16].

В работе [10] изучалось влияние на энергию нулевых колебаний трехчастичных сил и ангармонических эффектов в модели Эйнштейна для всего ряда КИГ при $p = 0$. Рассматривалось 6 вариантов расчета для ГЦК- и ГПУ-структур. Авторы не проводили сравнение с экспериментом. По нашему мнению, для ГЦК-структур Ar и Kr лучшей моделью оказалась самая простая, в которой точно учитываются только двухчастичные силы ($\gamma = 5.7\%$ для Ar и 0.6% для Kr). Учет трехчастичных сил и ангармонических эффектов приводит к увеличению погрешности для Ar до 13%, а для Kr – до 6%.

В предыдущей работе [19] нами рассчитывалась энергия нулевых колебаний методом Чади–Коэна в широком интервале давлений для сжатого кристаллического Ne. Было показано, что вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек мал по сравнению с парным взаимодействием как при низком, так и при высоком давлении. Вклад деформации электронных оболочек в энергию нулевых колебаний несколько больше и составляет 22% при $u = 0.76$. Энергия нулевых колебаний, рассчитанная в модели MT_2 , включающей в себя эти поправки, лучше всего согласуется с имеющимися экспериментальными данными при нулевом давлении, погрешность составляет $\gamma = 1.4\%$.

В настоящей работе мы исследовали фононные частоты в двух и десяти точках главного значения и влияние на них всех трехчастичных сил для сжатых кристаллов ряда Ar–Xe. Как и ранее, вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек γ_2 оказался мал на фоне парного взаимодействия даже при большом давлении, а эффекты деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях γ_1 различны в разных точках главного значения. Как видно из табл. 1, в сжатом Ar вклад деформации электронных оболочек при сжатии $u = p = 0$ варьируется от 0 до 0.86%, а при $u = 0.71$ изменяется от 0.06 до 58.4%. При этом средняя величина вклада увеличивается с ростом давления от 0.44 до 23.9%. Для энергии нулевых колебаний, представляющей собой интегральную функцию фононных частот, вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях ожидаемо близок к средней величине вклада в фононных частотах. Для Ar, например, γ_1 изменяется от 0.38% при $p = 0$ до 27% при $u = 0.71$ (табл. 3).

В классической версии модели Толпыго [30], параметры которой определялись из минимума среднеквадратичного отклонения для $\omega_{\lambda k}$, при $p = 0$ для Ar $E_{zp} = 91.4$ К и для Kr $E_{zp} = 69.5$ К, при этом погрешность с экспериментальными значениями $\gamma = 6.16$ и 3.1% соответственно. Сравнение с нашими результатами в модели MT_2 дает следующие погрешности: для Ar $\gamma = 5.4\%$, для Kr $\gamma = 4.5\%$ и для Xe $\gamma = 0.12\%$.

В заключение отметим, что влияние деформации электронных оболочек на энергию нулевых колебаний не столь ярко проявляется, как, например, при размягчении фононных частот в «критических» точках зоны Бриллюэна [24]. Однако учет деформации электронных оболочек принципиально важен для корректного описания потенциала притяжения Ван-дер-Ваальса.

Таким образом, полученные нами результаты расчета E_{zp} с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях удовлетворительно согласуются с экспериментом и очень близки к результатам расчета в классической версии модели Толпыго.

1. T. Kihara, S. Koba, J. Phys. Soc. Jpn. **7**, 348 (1952).
2. M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc. **40**, 262 (1944).
3. J.A. Prins, J.M. Dumore, L.T. Tjoan, Physica (Amsterdam) **18**, 307 (1952).
4. G.L. Pollack, Rev. Mod. Phys. **36**, 748 (1964).
5. B.W. van de Waal, Phys. Rev. Lett. **67**, 3263 (1991).
6. J.A. Venables, in: Rare Gas Solids, M.L. Klein, J.A. Venables (Eds.), Academic Press, London (1976).
7. N.V. Krainyukova, R.E. Boltnev, E.P. Bernard, V.V. Khmelenko, D.M. Lee, V. Kiryukhin, Phys. Rev. Lett. **109**, 245505 (2012).
8. K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll, Phys. Rev. **B62**, 5482 (2000).
9. K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll, Phys. Rev. **B60**, 7905 (1999).
10. K. Rosciszewski, B. Paulus, Phys. Rev. **B66**, 092102 (2002).
11. E. Kim, M. Nicol, Phys. Rev. Lett. **96**, 035504 (2006).
12. I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier, Phys. Rev. **B52**, 15165 (1995).
13. J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **88**, 075504 (2002).
14. N. Gasto, P. Schwerdtfeger, Phys. Rev. **B74**, 024105 (2006).
15. F.O. Kannemann, A.D. Becke, J. Chem. Theory Comput. **5**, 719 (2009).
16. P. Schwerdtfeger, K.G. Steenbergen, E. Pahl, Phys. Rev. **B95**, 214116 (2017).
17. L. Trombach, R.S. Hoy, D.J. Wales, P. Schwerdtfeger, Phys. Rev. **E97**, 043309 (2018).
18. L. Trombach, P. Schwerdtfeger, Phys. Rev. **E98**, 033311 (2018).
19. Е.А. Пилипенко, Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко, ФТВД **29**, № 1, 64 (2019).
20. Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФНТ **42**, 26 (2016).
21. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТТ **57**, 114 (2015).
22. D.J. Chadi, M.L. Cohen, Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
23. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой, ФТВД **17**, № 3, 14 (2007).
24. Е.П. Троицкая, Е.А. Пилипенко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **61**, 154 (2019).
25. A. Baldereschi, Phys. Rev. **B7**, 5212 (1973).
26. R.H. Beaumont, H. Chihara, J.A. Morrison, Proc. Phys. Soc. **78**, 1462 (1961).
27. B. Farid, R.W. Godby, Phys. Rev. **B43**, 14248 (1991).
28. Data compiled by N. Pearlman, in: American Institute of Physics Handbook, Dwight E. Gray (Ed.), McGraw-Hill, New York (1965).
29. P. Schwerdtfeger, A. Hermann, Phys. Rev. **B80**, 064106 (2009).
30. Е.В. Зароченцев, К.Б. Толтыго, Е.П. Троицкая, ФНТ **5**, 1324, (1979).

E.P. Troitskaya, E.A. Pilipenko, Ie.Ie. Gorbenko

EFFECT OF THREE-BODY INTERACTION AND DEFORMATION OF THE ELECTRON SHELLS OF ATOMS ON THE ZERO-POINT ENERGY OF COMPRESSED Ar, Kr AND Xe CRYSTALS

Within the model of deformable and polarizable atoms, a dynamic matrix of rare-gas crystals (RGC) is constructed on the basis of a nonempirical short-range repulsion potential with taking into account the three-body interaction and dipole-type deformation of the electron shells of atoms in the two- and three-body approximations. *Ab initio* calculations of the phonon energy for compressed RGC were performed at two and ten mean-value points of the Chadi–Cohen method in a wide pressure range. The contribution of the deformation of the electron shells in the two- and three-body approximations is different for

the different mean-value points and increases with increasing pressure. It is shown that the contribution of three-body forces associated with the overlap of the electron shells of the nearest-neighbor atoms at the phonon frequencies and the zero-point energy is small against the background of pair interaction, even at high pressure and it is the most noticeable in Xe. Comparison of the zero-point energy calculated by the Chadi–Cohen method for compressed crystals of the Ar–Xe series was performed with the available experiment at $p = 0$ and the results of other authors.

Keywords: rare-gas crystals, three-body interaction, deformation of electron shells, phonon frequencies, zero-point energy, high pressure

Fig. Energy of the zero-point oscillations E_{zp} with respect to compression u for Ar (■), Kr (●) and Xe (▲). Light symbols – E_{zp} calculated in MT_0 (with account of three-body interaction due to electron shell overlap without electron shell deformation); black symbols – E_{zp} calculated in MT_2 (with account of three-body forces due to electron shell overlap and dipole-type deformation of electron shells in the two- and three-body approximations)

PACS: 64.70.Kb, 05.70.Ln

Л.С. Метлов^{1,2}, В.В. Коледов³, В.Г. Шавров³,

Ю.Д. Заворотнев¹, Ю.В. Тхетелев^{1,4}

ТЕОРИЯ ДВИЖЕНИЯ ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ В СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПЕРВОГО РОДА В СИСТЕМАХ С МНОГОМИНИМУМНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

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

²Донецкий национальный университет

³Институт радио и электроники им. А.А. Котельникова РАН, Москва

⁴Луганский национальный университет им. Т.Г. Шевченко

Статья поступила в редакцию 20 февраля 2020 года

Для описания движения доменной границы предложена модель в форме одномерной цепочки однородных ячеек. Функционал свободной энергии включает градиентные вклады, учитывающие взаимодействие между соседними ячейками. Для обратного мартенситного перехода приведены расчеты и графики движения доменной границы между мартенситной и аустенитной фазами в процессе нагревания в отсутствие и при наличии внешней (сжимающей) нагрузки. Показано, что в соответствии с принципом Клапейрона–Клаузиуса эта нагрузка приводит к сдвигу всех стадий фазового перехода в область более высоких температур.

Ключевые слова: структурный параметр порядка, доменная граница, прямой и обратный мартенситные переходы, многоминимумный потенциал

Введение

Сплавы и соединения кубической симметрии с многоминимумным термодинамическим потенциалом, такие как перовскиты [1–3], шпинели [4–9], гранаты [10,11], а также сплавы и соединения, обладающие эффектом памяти формы (ЭПФ) [12–18], составляют важный класс материалов, имеющих практическое и научное значение. Переходы между минимумами термодинамического потенциала могут осуществляться и вынужденно – в результате внешних воздействий, и спонтанно, когда высоты потенциальных барьеров становятся сопоставимы с уровнем тепловых флуктуаций или шумов. Эти переходы в большинстве случаев протекают как фазовые переходы 1-го рода, которым свойствен гистерезис. Особое значение имеют материалы с узким гистерезисом, поскольку в этом случае их структуры до и после перехода различаются несущественно, благодаря чему в них возможны когерентные явления и спонтанные переходы между потенциальными ямами [19–21]. Наиболее яркими представителями таких материалов являются сплавы и соединения, обладающие ЭПФ [12–18].

В работах [19–23] исследовались небольшие по размеру однородные системы, в которых фазовый переход 1-го рода протекал одновременно во всем объеме. Система в этом случае всегда находится в однодоменном состоянии, и в ней всегда отсутствует граница между фазами. Тем не менее данные расчетов, полученные в результате такого моделирования, вполне могут быть применены и для интерпретации, и для качественной оценки доменной структуры в больших системах. Это утверждение базируется на том основании, что количество доменов различных фаз (аустенитной и нескольких мартенситных) будет определяться вероятностью нахождения малой системы (как части объема большой системы) в том или ином состоянии в соответствии с результатами компьютерных экспериментов для таких систем.

В то же время наличие границ может существенно отразиться на характере кинетики структурного перехода. Между различными доменами может возникнуть взаимодействие, или «взаимопомощь», когда домен с более глубокой потенциальной ямой пытается затянуть в себя соседние домены с менее глубокими потенциальными ямами, в результате чего вероятность его реализации существенно возрастает. Особенно это важно для случаев простого нагрева или охлаждения материала, а также для внешних, в том числе переменных, воздействий (магнитокалорический [24], электрокалорический [25], барокалорический [26], эластокалорический [27] и мультикалорический [28] эффекты), когда в процесс вмешивается возможность движения доменных границ.

При описании неоднородных доменных структур в методах теории фазовых полей используют уравнения типа Гинзбурга–Ландау [29–31]. Хороший пример описания магнитных доменных границ можно найти в работе В.Г. Барьяхтара с соавторами [32], где неоднородность учитывается в форме энергии обменного взаимодействия, пропорциональной градиенту (дивергенции) намагниченности.

Цель настоящей статьи – формулирование феноменологической теории фазового перехода в сплавах с многоминимумным потенциалом свободной энергии с учетом движения доменных границ и разработка на ее основе модели явления.

Теоретическая модель с учетом движения доменных границ

Как известно, сплавы Гейслера $\text{Ni}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}$ описываются многоминимумным неравновесным термодинамическим потенциалом (НТДП). Для описания такого числа минимумов НТДП должен содержать в разложении слабые порядки выше четвертого по первичному параметру порядка (ПП), в роли которого выступает линейная комбинация смещений атомов элементарной ячейки. Однако для более точного учета симметрии к рассмотрению необходимо привлечь тензор деформации ϵ_{ij} , являющийся вторичным ПП. Если разложение в ряд по степеням первичного ПП очевидно, поскольку квадрат вектора инвариантен относительно любого преобразования точечной группы симметрии, то разложение по степеням вторичного ПП неочевидно. В силу

этого обстоятельства сначала необходимо вычислить целый рациональный базис инвариантов (ЦРБИ), составленный из компонент симметричного тензора деформации. Как показано в [33], для кристаллов кубической симметрии имеется девять инвариантов, которые записываются в виде

$$\begin{aligned}
 R_1 &= \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}, \\
 R_2 &= \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz}, \\
 R_3 &= \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{xx}\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz}, \\
 R_4 &= \varepsilon_{yx}^2 + \varepsilon_{zx}^2 + \varepsilon_{zy}^2, \\
 R_5 &= \varepsilon_{yx}^2\varepsilon_{zx}^2 + \varepsilon_{yx}^2\varepsilon_{zy}^2 + \varepsilon_{zx}^2\varepsilon_{zy}^2, \\
 R_6 &= \varepsilon_{yx}^2\varepsilon_{zx}^2\varepsilon_{zy}^2, \\
 R_7 &= \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yx}^2 + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{zx}^2 + \varepsilon_{zz}\varepsilon_{zy}^2, \\
 R_8 &= \varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz}\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zz}\varepsilon_{xx}\varepsilon_{zx}^2 + \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy}\varepsilon_{yx}^2, \\
 R_9 &= \varepsilon_{xx}\varepsilon_{zx}^2\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{zy}^2\varepsilon_{yx}^2 + \varepsilon_{zz}\varepsilon_{yx}^2\varepsilon_{zx}^2.
 \end{aligned} \tag{1}$$

При учете только диагональных компонентов тензора деформации отличны от нуля инварианты R_1, R_2, R_3 . Путем несложных преобразований и некоторых упрощений НТДП можно записать в виде [15]:

$$\Phi_S = \Phi_0 + \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 + e_3^2)^2, \tag{2}$$

где e_2 и e_3 – соответственно сдвиговая (отвечающая за ромбические искажения) и дилатансионная составляющие деформации (вторичные ПП), которые связаны с тензором деформации:

$$e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{2}, \quad e_3 = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{6}. \tag{3}$$

Поскольку независимые переменные (3) безразмерны, все коэффициенты в (2) имеют одинаковую очевидную размерность. Необходимо отметить отсутствие в выражении (2) слагаемых с первичным ПП. Процедура исключения последнего состоит в нахождении из полного НТДП равновесного значения ПП как функции от ЦРБИ. После подстановки полученных выражений в полный НТДП получаем потенциал, зависящий только от ЦРБИ в форме (2).

Согласно Ландау критическая температурная зависимость осуществляется через коэффициент при второй степени структурного ПП в форме

$$a = a_0(T - T_M), \tag{4}$$

где a_0 – некоторая новая постоянная, T_M – критическая температура мартенситного перехода. Поскольку термодинамический потенциал содержит кубическую степень по структурному ПП, мартенситный фазовый переход будет 1-го рода. Для параметров модели $T_M = 150$ К, $b = 0.3$, $a_0 = 0.005$, $c = 1$

ширина интервала лабильности составляет 6 К [19,20]. При этом температура абсолютной неустойчивости мартенситной фазы $T_A = 156$ К.

Необходимо отметить, что строгое обоснование существования решения уравнения Ландау–Халатникова для НТДП с разложением по четным степеням ПП дано в [34,35]. В нашей работе рассматривается случай, когда в разложении НТДП имеются и нечетные степени разложения по ПП.

Важной точкой является также температура T_{eq} , при которой минимумы аустенитной и трех мартенситных фаз равны между собой (рис. 1) [20,21]. При этой температуре потенциальный барьер, разделяющий минимумы разных типов, невысок. Он пропорционален малому отношению b/c , благодаря чему именно при данной температуре осуществляются как прямой, так и обратный фазовые переходы (практически без гистерезиса). Это и послужило основанием для определения точки фазового перехода в упрощенном варианте классической теории, когда термодинамические потенциалы строятся отдельно для мартенситной и отдельно для аустенитной фазы, а точка перехода определяется из условия равенства минимумов этих потенциалов.

Если отсутствуют факторы, приводящие к снятию вырождения [20,21,36], то согласно принципу Кюри [37] доменная структура при температурах ниже температуры T_M должна представлять собой смесь, состоящую из приблизительно равных долей трех мартенситных фаз (рис. 1, минимумы 1–3). При температурах выше T_A каждое отдельное зерно фактически находится в однодоменном аустенитном состоянии. На интервале лабильности $T_M–T_A$ в равновесии могут находиться все четыре фазы – три мартенситные и одна аустенитная. При понижении температуры в исходной аустенитной фазе будут спонтанно возникать зародыши мартенситных фаз, которые будут разрастаться за счет движения доменных границ.

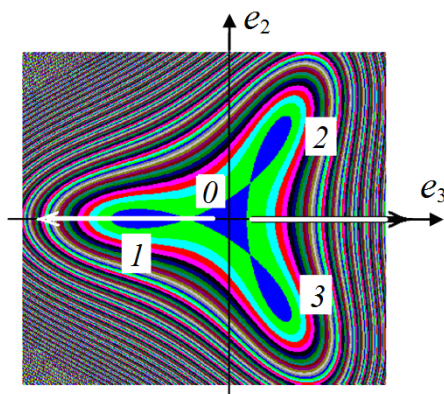


Рис. 1. Рельеф свободной энергии на плоскости ПП e_2 и e_3 : 0 – аустенитный минимум; 1, 2 и 3 – мартенситные минимумы. Горизонтальные стрелки указывают направление положительного или отрицательного (либо периодического) внешнего воздействия

Наличие трех типов мартенситных доменов существенно усложняет нашу задачу, поскольку требует пространственного трехмерного рассмотрения. В то же время имеются задачи, например, при описании эластокалорического эффекта [27,38–40], когда вследствие поляризации внешнего воздействия процесс развивается в некотором выделенном направлении, допустим в направлении координаты e_3 (горизонтальные стрелки на рис. 1). В этом случае в

выражении свободной энергии (2) можно положить $e_2 = 0$, и оно приобретает более универсальный стандартный вид

$$\Phi_S = \Phi_0 + \frac{1}{2}ae_3^2 + \frac{1}{3}be_3^3 + \frac{1}{4}ce_3^4 + \sigma e_3, \quad (5)$$

пригодный для описания внешнего поляризованного воздействия для любого кубического сплава или соединения. Например, выражением (5) могут быть описаны и сплавы Гейслера, и соединения TiNi или Ti₂NiCu, причем каждый материал со своим набором параметров a , b и c . При этом более короткий мартенсит по сравнению с аустенитной фазой (сплав Гейслера) будет задаваться положительными значениями b , а более длинный (соединения TiNi и Ti₂NiCu) – отрицательными. При равенстве нулю данного коэффициента фазовый переход становится фазовым переходом 2-го рода. Кроме того, в выражение (5) для общности добавлено внешнее поляризующее напряжение σ , указанное на рис. 1 горизонтальными стрелками.

Для описания неоднородностей в форме доменных границ рассмотрим функционал свободной энергии в виде

$$\Phi = \int \left(\frac{1}{2}D \left(\frac{\partial e_3(x)}{\partial x} \right)^2 + \Phi_S(x) \right) dx, \quad (6)$$

где D – коэффициент, характеризующий взаимодействие ПП в различных областях пространства, по сути в области границ доменов. Процедура Эйлера приводит к эволюционным уравнениям типа Гинзбурга–Ландау:

$$\frac{\partial e_3}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 e_3}{\partial x^2} - \gamma \left[e_3 (a + be_3 + ce_3^2) - \sigma \right]. \quad (7)$$

Если отбросить алгебраическую часть уравнения (7), то при $D < 0$ оно будет представлять собой по сути диффузионное уравнение. Параметр порядка как бы «диффундирует» от большего значения к меньшему. В то же время «диффузия» ПП осуществляется не в однородном пространстве, а на «пересеченной местности» в соответствии с рельефом свободной энергии. «Диффузия» (взаимодействие) снижает потенциальный барьер, в результате чего соседняя ячейка переходит в новое состояние раньше, нежели бы она перешла сама по себе. После перехода граница между доменами передвигается на одну ячейку и т.д.

Для моделирования движения доменной границы можно ограничиться 1D-цепочкой, состоящей из малых элементов среды, в которых успевает установиться однородное состояние. Для описания эволюции ПП в этих областях можно пренебречь неоднородной частью уравнения (7) и ограничиться только алгебраической частью (уравнение типа Ландау–Халатникова). Алгебраические части, входящие в (7) со знаком «плюс», отвечают за генерацию ПП, а со знаком «минус» – за его аннигиляцию. Уравновешивание этих тенденций приводит к наступлению стационарного (равновесного) состояния в данном элементе среды.

Отметим, что для существования самой доменной границы совершенно необходимо соблюдение условия $b \neq 0$, что является признаком фазового перехода 1-го рода. При уменьшении этого коэффициента по абсолютной величине доменная граница становится шире и при нулевом значении полностью размывается. Для сплавов и соединений, обладающих ЭПФ, типичным является именно малое значение коэффициента b , вследствие чего фазовые переходы в них близки к фазовым переходам 2-го рода. Для таких материалов типичными являются узкий гистерезис и невысокий потенциальный барьер, разделяющий мартенситные и аустенитный минимумы. В результате в этих материалах возможно флуктуационное или шумовое преодоление потенциальных барьеров – спонтанные фазовые переходы (в отличие от мартенситных переходов в сталях [41]) [19–21].

При нагревании зародыш новой (аустенитной) фазы будем моделировать граничными условиями, задавая на левом конце цепочки нулевое значение параметра порядка $e_3 = 0$. В этом случае при нагревании с постоянным шагом в определенный момент профиль доменной границы начинает перемещаться слева направо, причем скорость его движения будет увеличиваться при более высокой температуре (рис. 2,а). Поскольку нагрев осуществляется с постоянной скоростью, шаг по температуре между кривыми на рис. 2,а равен 0.1 К, при этом левая крайняя кривая соответствует температуре 207.3 К, а правая крайняя – температуре 207.9 К.

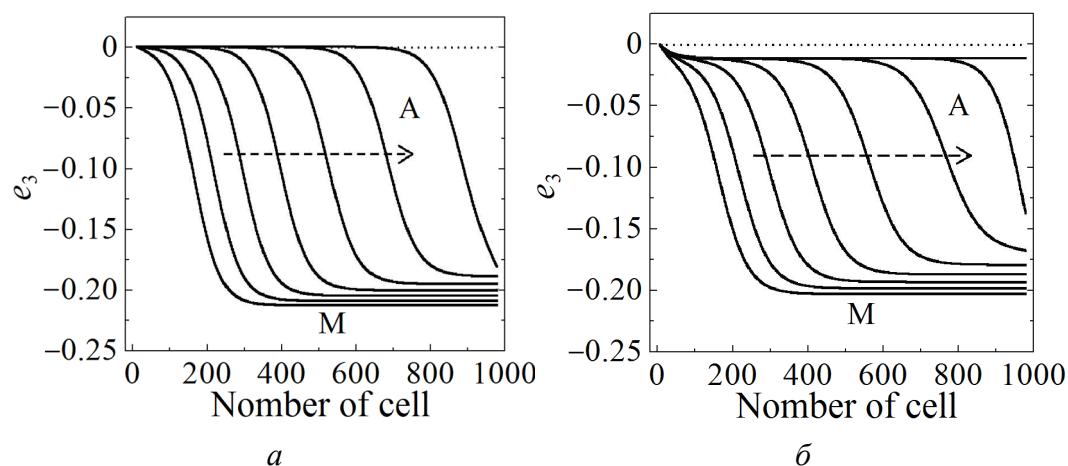


Рис. 2. Движение профиля доменной границы мартенсит–аустенит при нагревании с некоторым постоянным шагом в отсутствие (а) и при наличии (б) внешней нагрузки: А, М – соответственно аустенитная и мартенситная фазы. Стрелка указывает направление изменения профиля при нагревании

Для сравнения на рис. 2,б показано движение профиля доменной границы при наличии внешней одноосной сжимающей нагрузки для сплава типа Гейслера. Сжимающая нагрузка приводит к более устойчивому существованию более короткой фазы, в данном случае – мартенситной. Поэтому здесь при общем качественном сходстве с рис. 2,а переход в аустенитную фазу протекает

в более поздние времена (при более высокой температуре). Кроме того, ПП в аустенитной фазе не равен нулю, что связано с его поляризацией внешней силой. Здесь шаг по температуре между кривыми также равен 0.1 К, левая крайняя кривая соответствует температуре 208.1 К, а правая крайняя – температуре 208.7 К. Следовательно, благодаря внешней сжимающей нагрузке обратный мартенситный переход сдвигается в область более высоких температур.

В завершение отметим, что толщина внутренних границ между различными мартенситными фазами, а также между мартенситной и аустенитной фазами порядка одного нанометра [42]. Разрешимость ПП в данном случае порядка размеров нескольких элементарных ячеек, что создает определенные трудности для феноменологического описания доменных границ, в том числе их движения, при фазовых переходах. При этом приходится прибегать к избыточно мелкому пространственному шагу в численных экспериментах [42–44], что требует повышенных вычислительных ресурсов. В нашем случае толщина границы зависит от соотношения констант D и γ , и для наглядности движения границы в рамках возможностей серийных компьютеров умышленно была выбрана достаточно большой.

Для одномерной цепочки однородных ячеек предложен функционал свободной энергии, учитывающий неоднородное взаимодействие между ячейками. Благодаря этому удалось в обратном мартенситном переходе описать движение доменной границы между мартенситной и аустенитной фазами в процессе нагревания в отсутствие и при наличии внешней (сжимающей) нагрузки. Продемонстрировано, что в рамках предложенной модели в соответствии с принципом Клапейрона–Клаузиуса внешняя сжимающая нагрузка приводит к сдвигу всех стадий фазового перехода в область более высоких температур.

Работа выполнена в рамках госзадания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН при частичном финансировании РФФИ, грант № 18-07-01320.

1. М.Ю. Каган, К.И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).
2. M.R. Levy, Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials, PhD thesis, University of London, London, UK (2005).
3. M. Paraskevopoulos, F. Mayr, C. Hartinger, A. Pimenov, J. Hemberger, P. Lunkenheimer, A. Loidl, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, A.M. Balbashov, JMMM **211**, 118 (2000).
4. В.А. Шаповалов, Дис. ... д-ра физ.-мат. наук, ДонФТИ им. А.А. Галкина, Донецк (2013).
5. А.Ю. Кожухарь, В.Н. Селезнев, Г.А. Цинцадзе, В.А. Шаповалов, ФТТ **15**, 706 (1973).
6. M.P. Ivliev, A.A. Mukovnin, V.P. Sakhnenko, V.M. Talanov, Phys. Solid State **56**, 2077 (2014).
7. A.S. Mikheykin, V.I. Torgashev, V.M. Talanov, A.A. Bush, D. Chernyshov, I.Yu. Yuzyuk, V.P. Dmitriev, J. Phys.: Condens. Matter **26**, 505401 (2014).
8. А.А. Муковнин, В.М. Таланов, Fundamental Research № 8, 82 (2013).
9. И.С. Любутин, А.Г. Гаврилюк, И.А. Троян, Р.А. Садыков, Письма в ЖЭТФ **82**, 797 (2005).
10. И.С. Любутин, А.Г. Гаврилюк, УФН **179**, 1070 (2009).

11. *V.F. Shkar, V.N. Spiridonov, I.G. Salkov, V.V. Morenko*, Proceedings of the European Conference Physics of Magnetism 2011 (PM'11), Poznan, June 27–July 1, 2011.
12. *V.A. Chernenko, E. Cesari, V.V. Kokorin, I.N. Vitenko*, Scripta Metall. Mater. **33**, 1239 (1995).
13. *A. Zheludev, S.M. Shapiro, P. Wochner, L.E. Tanner*, Phys. Rev. **B54**, 15045 (1996).
14. *А.Д. Божко, А.Н. Васильев, В.В. Ховайло, В.Д. Бучельников, И.Е. Дукиштейн, С.М. Селецкий, В.Г. Шавров*, ЖЭТФ **115**, 1740 (1999).
15. *A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani*, Phys. Rev. **B59**, 1113 (1999).
16. *В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, А.В. Королев, Е.Б. Марченкова, Н.Н. Куранова, Е.С. Белослудцева*, ФТТ **57**, 43 (2015).
17. *J.A. Monroe, I. Karaman, B. Basaran, W. Ito, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, Y.I. Chumlyakov*, Acta Mater. **60**, 6883 (2012).
18. *Д.С. Кучин, В.В. Коледов, Ю.С. Кошкидько, К. Рогатский, Я. Цвик*, Сборник трудов международной конференции «Фазовые переходы и нелинейные явления в конденсированных средах», 6–9 сентября 2017 г., Махачкала (2017), с. 145–148.
19. *Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров*, ФТВД **28**, № 1, 46 (2018).
20. *Л.С. Метлов, В.Д. Пойманов*, ФТВД **28**, № 1, 62 (2018).
21. *Л.С. Метлов*, ФТВД **29**, № 1, 28 (2019).
22. *Л.С. Метлов, А.Г. Петренко*, ФТВД **28**, № 3, 46 (2018).
23. *Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров*, Тез. докл. VIII Байкальской Международной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии», г. Иркутск 24–28 августа 2018, Изд-во ООО «Репроцентр А1», Иркутск (2018), с. 187.
24. *A. Planes, L. Mañosa, M. Acet*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 233201 (2009).
25. *Л.П. Булат*, Холодильный бизнес № 8, 10 (2008).
26. *М.В. Горев, И.Н. Флёров, Е.В. Богданов, В.Н. Воронов, Н.М. Лапташ*, ФТТ **52**, 351 (2010).
27. *С.А. Никитин*, Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3: Физика. Астрон. № 6, 27 (2011).
28. *A. Planes, T. Castan A. Saxena*, Philos. Mag. **94**, 1893 (2014).
29. *K. Sungwon*, Optical, electrical and elastic properties of ferroelectric domain walls in LiNbO₃ and LiTaO₃, PhD thesis, Pennsylvania State University (2003).
30. *A. Onuki*, Phase Transition Dynamics, Cambridge University Press (2004).
31. *H. Pleiner, H.R. Brand*, Braz. J. Phys. **46**, 565 (2016).
32. *В.Г. Бархтар, В.В. Ганн, Ю.И. Горобец, Г.А. Смоленский, Б.И. Филиппов*, УФН **121**, 593 (1977).
33. *Э. Спенсер*, Теория инвариантов, Мир, Москва (1974).
34. *В.Н. Кащеев*, Препринт ЛАФИ-098 Института физики АН Латв. ССР, Саласпилс (1986).
35. *В.Н. Кащеев*, Препринт ЛАФИ-107 Института физики АН Латв. ССР, Саласпилс (1987).
36. *Л.С. Метлов*, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 5(11), 88 (2017).
37. *Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников*, Фазовые переходы и симметрия кристаллов, Наука, Москва (1984).
38. *Е.В. Морозов, Д.С. Кучин, В.В. Коледов, В.Г. Шавров*, ЖТФ **86**, № 11, 75 (2016).
39. *С.Ю. Федотов, Е.В. Морозов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, А.В. Шевляков*, Известия РАН. Серия физическая **81**, 1538 (2017).

40. *E.B. Морозов, С.Ю. Федотов, А.В. Петров, М.С. Быбик, Т.А. Кулизаде, И.А. Знаменская, В.В. Колецов В.Г. Шавров, А.В. Шеляков*, ФТТ **62**, 864 (2020).
41. *M.P. Kashchenko, V.G. Chashchina*, Lett. Mater. **5**, 82 (2015).
42. *V.I. Levitas, A.V. Idesman, D.L. Preston*, Phys. Rev. Lett. **93**, 105701 (2004).
43. *J.X. Zhang, L.Q. Chen*, Philos. Mag. Lett. **85**, 533 (2005).
44. *N.T. Tsou, J.E. Huber, Y.C. Shu*, Smart Mater. Struct. **21**, 094010 (2012).

L.S. Metlov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, Yu.D. Zavorotnev, Yu.V. Tehteleev

THE THEORY OF THE MOTION OF DOMAIN WALLS IN THE FIRST-ORDER STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS IN SYSTEMS WITH A MULTI-MINIMUM POTENTIAL

To describe the motion of the domain wall, a model is proposed in the form of a one-dimensional chain of homogeneous cells. The free energy functional includes gradient contributions that take into account the interaction between the neighbor cells. For the reverse martensitic transition, calculations and graphs of the motion of the domain wall between the martensitic and austenitic phases during heating without and with an external (compressive) load are presented. It is shown that, in accordance with the Klaiperon–Clausius principle, the external compressive load shifts all the stages of the phase transition to the region of higher temperatures.

Keywords: structural order parameter, domain wall, forward and reverse martensitic transitions, multi-minimum potential

Fig. 1. Free energy profile at the OP plane e_2 and e_3 : 0 – austenitic minimum; 1, 2 and 3 – martensitic minima. Horizontal arrows mark the direction of the positive or negative (or periodic) external influence

Fig. 2. Motion of the profile of the martensite–austenite domain wall under gradual heating without (a) and with (b) external loading: A, M are austenitic and martensitic phases, respectively. The arrow marks the direction of profile changes under heating

PACS: 61.72.Mm, 62.20.Fe, 62.20.Qp, 81.40.Ef, 81.40.Lm

Л.Ф. Сенникова, В.М. Ткаченко, А.Н. Гангало, Т.Т. Мороз

ВЛИЯНИЕ РАЗНЫХ СХЕМ КОМБИНИРОВАННОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ МАРКИ М06

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

Статья поступила редакцию 19 февраля 2020 года

Изучены физико-механические свойства меди марки М06 после деформации разными схемами комбинированной обработки, включающими равноканальное угловое прессование (РКУП) и один из методов традиционной обработки (осадка, прокатка, волочение). Показано, что применение комбинированной обработки позволяет достичь более высокого комплекса физических и механических свойств материала по сравнению с традиционными технологиями. Определено влияние дефектообразования (поры и микротрещины), вносимого при деформационной обработке, на механические и физические свойства материала.

Ключевые слова: медь, равноканальное угловое прессование, твердость, плотность, осадка, прокатка, волочение, поры, микротрещины, проволока

Введение

Одним из направлений современного материаловедения является создание объемных наноструктурированных материалов. Получили развитие технологии интенсивной пластической деформации (ИПД) по трансформации исходной крупнокристаллической структуры в ультрамелкозернистую [1,2]. Они основаны на большой пластической деформации материалов (в основном путем простого сдвига) под давлением. В результате ИПД в металлических материалах формируется ультрамелкозернистая структура с большой (более 65–70%) долей высокоугловых границ [1–3], являющихся определяющим объектом наномасштаба. Благодаря этому обстоятельству у материалов существенно повышается уровень физико-механических свойств [1,2].

Наиболее известным методом ИПД является РКУП [4]. Этот метод позволяет накапливать в материале большие степени деформации и тем самым способствует интенсивному измельчению зеренной структуры и формированию высоких свойств материала. Однако накопление больших значений суммарной деформации приводит к появлению деформационных повреждений в обрабатываемом материале. По общепринятым представлениям, разрушению металла предшествует образование в его структуре дефектов в виде микро- и макронарушений целостности. Микроскопические поры и тре-

щины образуются в процессе пластической деформации твердых тел или вследствие технологических особенностей получения последних. Как правило, увеличение деформационной пористости ведет к деградации физико-механических характеристик материалов [5].

Поэтому при создании новых перспективных материалов методами ИПД актуальной задачей является разработка методик обработки металлов, которые позволяют, с одной стороны, формировать ультрамелкозернистую структуру, обеспечивающую материалу высокий комплекс физико-механических свойств, а с другой – вносить как можно меньше деформационных повреждений в виде пор и микротрещин, ухудшающих эти свойства.

Цель настоящей работы заключалась в определении влияния различных схем комбинированной пластической деформации на физико-механические свойства меди М06 и эволюцию дефектной структуры (поры, микротрещины).

Материал и методы исследования

Исходным материалом для исследований служил промышленный горяче-прессованный пруток меди марки М06 диаметром 50 mm, который прессовали до диаметра 20 mm. Полученные заготовки отжигали при температуре 600°C в течение 2 h.

Комбинированная пластическая деформация заключалась в последовательной обработке заготовок методом РКУП и одним из традиционных методов обработки (прокатка, осадка, волочение). Процесс РКУП осуществляли при комнатной температуре с использованием контейнеров с углом пересекающихся каналов $\theta = 90^\circ$ и 160° . Цилиндрические медные заготовки проходили через каналы деформирующей матрицы от 1 до 30 раз с поворотом заготовки на 180° после каждого прохода. В случае использования деформирующей матрицы с углом $\theta = 90^\circ$ разовая эквивалентная деформация за один цикл прессования $e = 1$, при $\theta = 160^\circ$ $e = 0.2$.

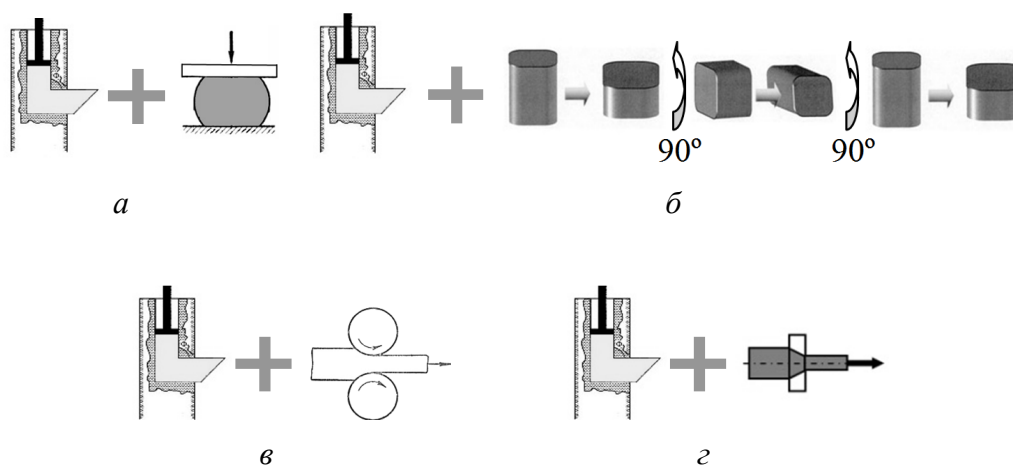


Рис. 1. Схемы комбинированной пластической деформации: *а* – РКУП + осадка, *б* – РКУП + мультисадка, *в* – РКУП + прокатка, *г* – РКУП + волочение

На рис. 1 представлены различные схемы комбинированной пластической деформации, которые включают РКУП ($\Sigma e = 6$) в сочетании с:

- а) осадкой в одном направлении, параллельном оси РКУП (степень деформации при осадке $e = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$);
- б) осадкой в трех взаимно перпендикулярных направлениях ($e = 0.2, 0.6, 1.0$);
- в) прокаткой в перпендикулярном к оси РКУП направлении ($e = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$);
- г) волочением в параллельном к оси РКУП направлении ($e = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 5.0$).

Термическую обработку образцов проводили в лабораторной печи СНОЛ-7.2/1100.

Дефектную структуру (микропоры, микротрещины) и физико-механические свойства образцов в исходном состоянии и после деформации анализировали методами дюротрических (твердомер Вика Vickers HV-5) и волюметрических (весы SHIMADZU) исследований, а также механических испытаний на растяжение (деформационная машина 2167-P50) в соответствии с ГОСТ 10446-80. Электрическое сопротивление измеряли на проволочных образцах диаметром 0.5 mm при комнатной температуре 4-зондовым методом на постоянном токе.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований влияния различных схем комбинированной пластической деформации на деформационную поврежденность и физико-механические свойства меди были детально изучены закономерности изменения прочностных свойств и развитие микронесплошностей материала с увеличением степени накопленной деформации для вышеуказанных схем комбинированной обработки.

Сравнительный анализ влияния степени накопленной деформации на изменения значений твердости меди показал, что для всех схем комбинированной деформации наблюдаются одинаковые закономерности. В качестве примера на рис. 2 приведены графики изменения твердости для комбинированных обработок РКУП + осадка и РКУП + мультиосадка. Для остальных схем комбинированной деформации зависимости имеют аналогичный характер. На первом этапе деформация РКУП приводит к увеличению твердости материала примерно в 2 раза по сравнению с отожженным состоянием. Далее, независимо от схемы традиционной обработки (прокатка, осадка, волочение), происходит дальнейший рост твердости на 10–15% по сравнению с РКУП.

Полученные результаты показали, что различные схемы комбинированной пластической деформации по-разному влияют на плотность материала (рис. 3).

Для всех видов обработки на этапе проведения РКУП вследствие внесения большого количества дефектов в виде дислокаций, пор и микротрещин происходит уменьшение плотности меди по сравнению с отожженным материалом. Относительное разуплотнение при РКУП $\Delta\rho/\rho_0 = 5.78 \cdot 10^{-3}$.

В случаях комбинированной обработки по схемам РКУП + осадка и РКУП + мультиосадка (рис. 3, а, б) наблюдается рост плотности уже на на-

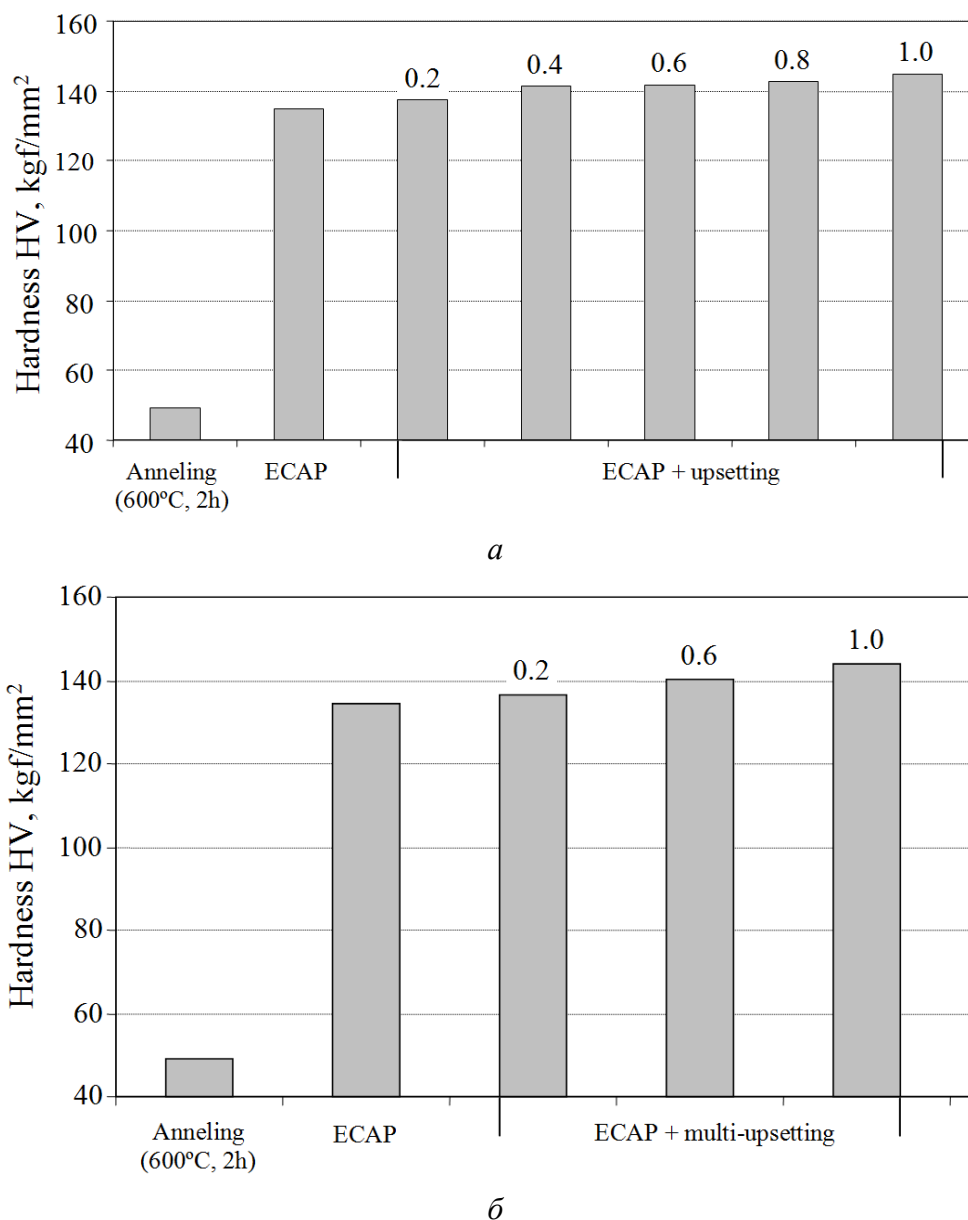
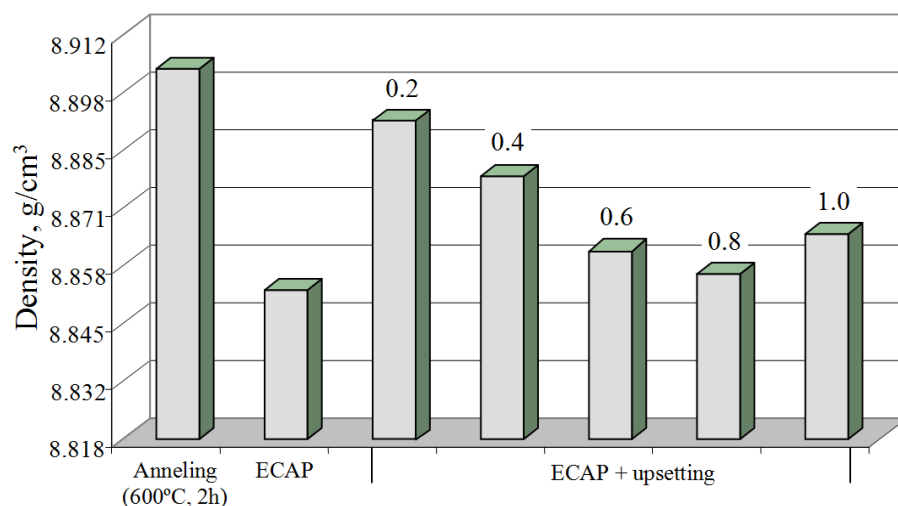


Рис. 2. Зависимость твердости меди от степени деформации для разных схем комбинированной обработки: *а* – РКУП + осадка, *б* – РКУП + мультиосадка; цифры над столбиками – значения степени деформации e

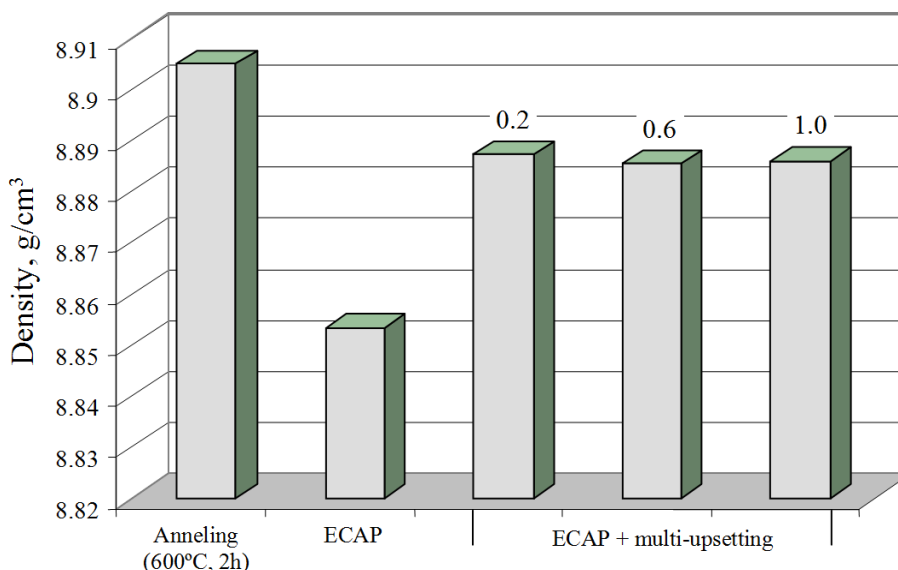
чальных этапах осадки при $e = 0.2$. В этих двух случаях реализуется схема напряженного состояния путем всестороннего сжатия, что сопровождается интенсивным залечиванием пор и микротрещин, сформированных на этапе РКУП. Относительное разуплотнение на данном этапе обработки уменьшается до $\Delta\rho/\rho_0 = 1.98 \cdot 10^{-3}$. Дальнейшее увеличение степени деформации в случае РКУП + осадка приводит к некоторому падению плотности за счет образования новых микродефектов, формирующихся в процессе одноосной осадки. Относительное разуплотнение при этом увеличивается до значения $\Delta\rho/\rho_0 = 3.64 \cdot 10^{-3}$. В случае РКУП + мультиосадка дальнейший рост степени

деформации практически не оказывает влияния на значения плотности материала. Относительное разуплотнение $\Delta\rho/\rho_0 = 2.12 \cdot 10^{-3}$, что свидетельствует о небольшом приросте микродефектов во время всесторонней осадки.

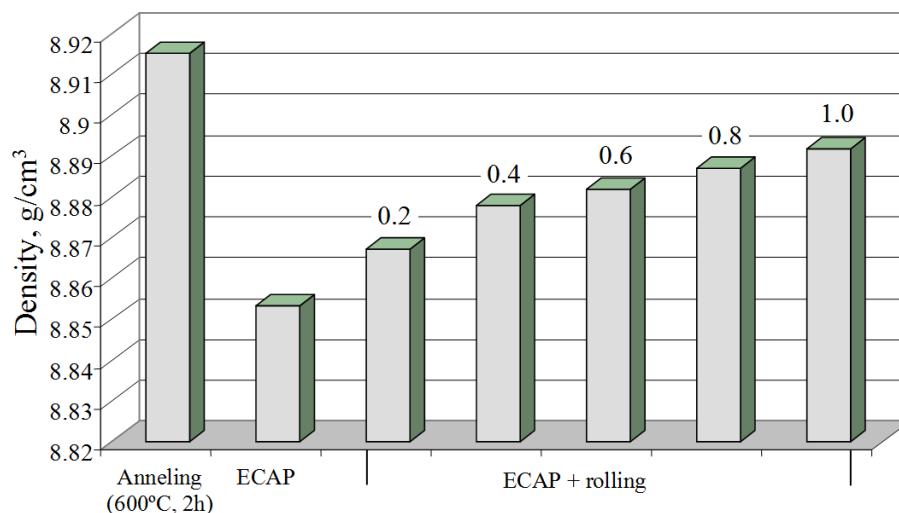
Изменения плотности меди при комбинированных обработках РКУП + прокатка и РКУП + волочение имеют сходный характер (рис. 3, в, г). В случае РКУП + прокатка реализуется схема напряженного состояния путем неравномерного всестороннего сжатия, а в случае РКУП + волочение – схема с двумя сжимающими и одним растягивающим напряжениями. При воздействии этими комбинированными методами увеличение значений плотности материала происходит постепенно. На ранних этапах ($e = 0.2$) традиционной обработки (прокатка, волочение) плотность повышается незначительно, что свидетельствует о начальной стадии развития процесса заживления микродефектов. С увеличением степени деформации до $\Sigma e = 1.0$ наблюдается рост



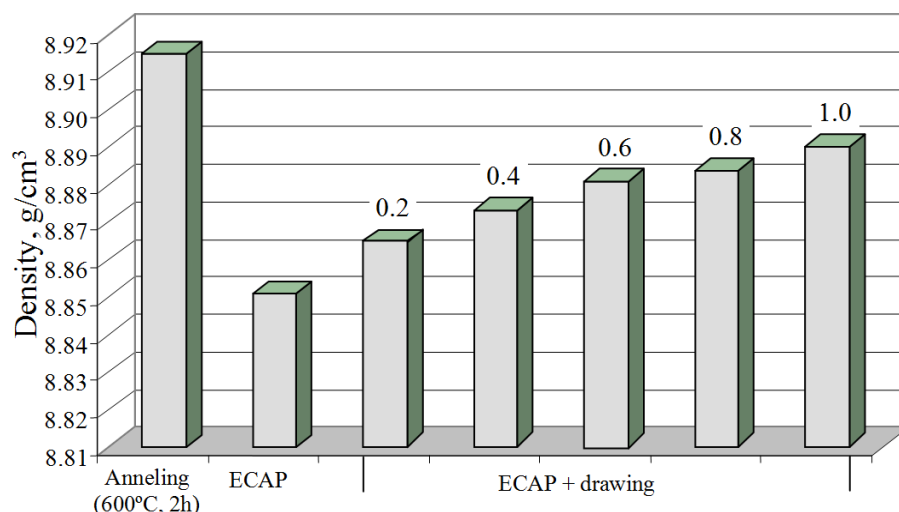
а



б



б



в

Рис. 3. Зависимость плотности меди от степени деформации для разных схем комбинированной обработки: *а* – РКУП + осадка, *б* – РКУП + мультисадка, *в* – РКУП + прокатка, *г* – РКУП + волочение

значений плотности (относительное разуплотнение для обеих схем обработки снижается до значения $\rho/\rho_0 = 2.61 \cdot 10^{-3}$), что связано с интенсивным развитием процессов залечивания микродефектов, образованных на стадии РКУП.

Для установления влияния различных схем РКУП с последующим волочением на физико-механические свойства медной проволоки проведены исследования механических (рис. 4) и электрических (таблица) свойств медной проволоки марки М06 диаметром 0.5 mm, полученной по традиционной технологии и с помощью комбинированной обработки.

Традиционная технология гидроэкструзия (ГЭ) + волочение заключалась в проведении ГЭ до степени деформации $\Sigma\epsilon = 4$ и последующего волочения с $\Sigma\epsilon = 6$.

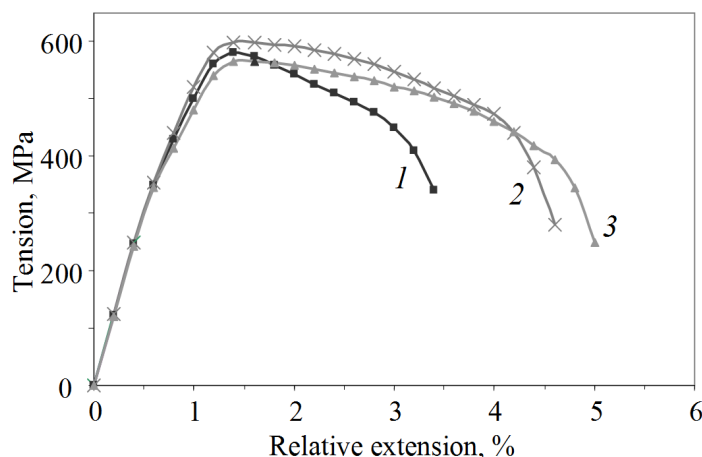


Рис. 4. Диаграммы испытаний на растяжение для разных схем деформационной обработки: 1 – ГЭ + волочение, 2 – РКУП_90 + волочение, 3 – РКУП_160 + волочение

Таблица

Физико-механические свойства медной проволоки диаметром 0.5 mm после разных видов обработки

Вид обработки	$R, \mu\Omega \cdot \text{cm}$	$\sigma_{0.2}$	σ_0	$\delta, \%$
		МПа		
Отжиг (600°C, 2 h)	1.70	90	202	54
ГЭ + волочение	1.89	558	581	2.7
РКУП 90 + волочение	2.01	567	596	4.1
РКУП 160 + волочение	1.76	551	566	4.6

Комбинированную обработку осуществляли сочетанием РКУП с последующим волочением по двум режимам. В первом режиме РКУП проводили в контейнере с углом пересечения каналов $\theta = 90^\circ$ (РКУП_90 + волочение), во втором режиме – с углом пересечения каналов $\theta = 160^\circ$ (РКУП_160 + волочение).

Использование традиционной технологии ГЭ + волочение приводит к формированию в материале высоких прочностных свойств (предел текучести $\sigma_{0.2} = 558$ МПа, предел прочности $\sigma_b = 581$ МПа), при этом пластические свойства резко снижаются (относительное удлинение $\delta = 2.7\%$). Электропроводность материала также снижается (удельное электросопротивление $R = 1.89 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) по сравнению к отожженным состоянием меди.

Вследствие комбинированной обработки РКУП_90 + волочение в материале формируются более высокие прочностные ($\sigma_{0.2} = 567$ МПа, $\sigma_b = 596$ МПа) и пластические ($\delta = 4.1\%$) свойства по сравнению с традиционной технологией. При этом электрические свойства незначительно ухудшаются ($R = 2.01 \mu\Omega \cdot \text{cm}$).

Использование комбинированной обработки РКУП_160 + волочение с менее жесткой схемой РКУП позволяет достичь более высоких показателей пластических и электрических свойств. Относительное удлинение увеличивается до $\delta = 4.6\%$, удельное электросопротивление снижается до $R = 1.76 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Достижение таких свойств удается за счет того, что на этапе проведения РКУП в менее жестком режиме обработки в материал вносится меньше деформационных повреждений в виде пор и микротрещин, неблагоприятно влияющих на пластические и электрические свойства материала.

Заключение

Показано, что применение комбинированной обработки, включающей РКУП и один из методов традиционной обработки (осадка, прокатка, волочение), позволяет достичь более высокого комплекса физических и механических свойств материала по сравнению с традиционными технологиями.

Установлено влияние дефектообразования (поры и микротрещины), вносимого при деформационной обработке, на механические и физические свойства материала.

1. R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu, JOM **68**, 1216 (2016).
2. Y. Estrin, A. Vinogradov, Acta Mater. **61**, 782 (2013).
3. В.В. Рыбин, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).
4. R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Prog. Mater. Sci. **51**, 881 (2006).
5. П.Г. Черемской, В.В. Слезов, В.И. Бетехтин, Поры в твердом теле, Энергоатомиздат, Москва (1990).

L.F. Sennikova, V.M. Tkatchenko, A.N. Gangalo, T.T. Moroz

EFFECT OF DIFFERENT SCHEMES OF COMBINED PLASTIC DEFORMATION ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COPPER M06

Physical and mechanical properties of copper M06 are studied after deformation by different schemes of combined processing including equal-channel angular pressing (ECAP) and one of the methods of conventional treatment (upsetting, rolling, drawing). It is shown that the application of combined treatment allows obtaining of a higher set of physical and mechanical properties of the material as compared to the conventional technologies. The effect of defect formation on the mechanical and physical properties of the material is established that is added in the course of deformation treatment (pores and microcracks).

Keywords: copper, equal-channel angular pressing, hardness, density, upsetting, rolling, drawing, pores, microcracks, wire

Fig. 1. Schemes of combined plastic deformation: *a* – ECAP + upsetting, *b* – ECAP + multi-upsetting, *c* – ECAP + rolling, *d* – ECAP + drawing

Fig. 2. Deformation dependence of copper hardness under different schemes of combined treatment: *a* – ECAP + upsetting, *b* – ECAP + multi-upsetting ; the numbers above the columns are the values of the degree of deformation *e*

Fig. 3. Deformation dependence of copper density under different schemes of combined treatment: *a* – ECAP + upsetting, *b* – ECAP + multi-upsetting, *c* – ECAP + rolling, *d* – ECAP + drawing

Fig. 4. Diagrams of tensile tests under different schemes of deformation treatment: 1 – HE + drawing, 2 – ECAP_90 + drawing, 3 – ECAP_160 + drawing

PACS: 61.50.Ks, 62.20.-x

В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, А.В. Пушин, А.Э. Свирид, Ю.М. Устюгов

О ВОЗМОЖНОСТИ ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu–Al–Ni С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОСАДКЕ НА БОЛЬШИЕ СТЕПЕНИ

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 10 декабря 2019 года

Установлено, что деформация сплава Cu–14 mass% Al–4 mass% Ni, испытывающего термоупругие мартенситные превращения (ТМП) и связанные с ними эффекты памяти формы (ЭПФ), на большие степени по схеме одноосного сжатия при одновременном измерении механических свойств в изотермических условиях при 600–800°C обеспечивает значительное измельчение его зеренной структуры и, как следствие, приводит к повышению его пластичности. С использованием методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучена структура сплава, а также его механические свойства.

Ключевые слова: сплав Cu–Al–Ni, изотермическая осадка, термоупругие мартенситные превращения, мелкозернистая структура, механические свойства, эффект памяти формы

Введение

Одним из практически важных научных событий XX-го в. явилось открытие советскими учеными Г.В. Курдюмовым и Л.Г. Хандросом в цветных сплавах на основе Cu–Al–Ni высокообратимых ТМП [1,2]. С реализацией ТМП связаны наблюдавшиеся в разных сплавах ЭПФ (однократные и термоциклически многократно обратимые, гигантская псевдоупругость, высокое демпфирование и ряд других) [1–6]. Но при всем разнообразии созданных к настоящему времени металлических материалов с ЭПФ даже среди сплавов никелида титана с наилучшим комплексом физико-механических характеристик наиболее подробно изучены и применяются лишь бинарные композиции [1–6]. Вместе с тем их использование в обычном поликристаллическом состоянии или после традиционных термических и термомеханических обработок далеко не всегда обеспечивает физико-механические и служебные параметры материалов, которые требуются в практике.

Медные сплавы, такие как Cu–Al–Ni, Cu–Zn–Al, Cu–Zn–Sn, имеют гораздо меньшую стоимость, лучшую тепло- и электропроводность, технологичны при синтезе и обработке и демонстрируют высокие характеристики ЭПФ в монокристаллическом состоянии [1,2]. Однако большинство цветных

сплавов с ЭПФ, включая и β -сплавы на основе меди, в поликристаллическом состоянии имеют, в отличие от никелида титана, низкие пластичность, циклическую прочность и долговечность, что не позволяет реализовать присущие им ЭПФ [1–3].

Одной из причин высокой хрупкости медных сплавов является сильная анизотропия упругих модулей, которая в метастабильных по отношению к ТМП медных сплавах $A = C_{44}/C'$ близка к 12–13 [7,8], тогда как для упругоизотропных и пластичных сплавов никелида титана A составляет 1–2 [8,9]. К очевидным причинам их охрупчивания относятся также локализация на границах зерен примесей и выделений избыточных фаз и, как правило, крупно- и разнотернистость сплавов на основе меди, в том числе и с ТМП [1,3]. Наконец, если в сплавах при ТМП реализуются высокоанизотропные упругие объемные и сдвиговые напряжения, они концентрируются прежде всего на границах зерен, дополнительно их ослабляя.

За счет уменьшения размеров зерен и соответственно увеличения протяженности границ зерен можно существенно повысить прочностные и пластические свойства сплавов никелида титана [10,11]. Измельчение зеренной структуры в медных сплавах пытались осуществить, используя различные способы легирования и обработки: термическую обработку и умеренную деформацию (сжатием на 5–10%) [12,13], термоциклирование под нагрузкой [14], непрерывную быструю разливку расплава [15,16]. Легированием сплавов Cu–Al–Ni, например, Ti или Mn в оптимальных количествах также можно реализовать некоторое измельчение зерен [17].

Эффективным способом измельчения зеренной структуры сплавов с ЭПФ на основе никелида титана до мелко- и ультрамелкозернистых состояний являются методы интенсивной мегапластической деформации [18–28]. При этом наиболее подробно изучено использование двух методов такой деформации: равноканального углового прессования и кручения под высоким давлением.

Разработка и исследование принципов деформирования под давлением, обеспечивающих способность материала к пластическому течению с существенным уменьшением размеров зерна без охрупчивания или разупрочнения, при варьировании температурно-скоростных условий являются важной научной и практически ориентированной физической задачей, особенно для медных сплавов. Ожидалось, что при этом могут быть установлены способы получения медных мелкозернистых сплавов с ЭПФ, обладающих повышенными механическими и функциональными свойствами. В настоящей работе с данной целью впервые для сплава Cu–Al–Ni с ТМП и ЭПФ была использована теплая контролируемая осадка при повышенных температурах 600–800°C.

Материал и методики эксперимента

Сплав Cu–13.95 mass% Al–3.98 mass% Ni (Cu–14Al–4Ni) был получен из Cu, Al, Ni (99.99%). Слиток подвергли гомогенизации при $(900 \pm 25)^\circ\text{C}$, затем при 950°C проковывали в прутки сечением 20×20 mm. Закалку сплава

выполняли после повторного нагрева при 950°C в течение 10 min в воде при комнатной температуре. Пластическую деформацию сплава одноосным сжатием проводили в электромеханической измерительной системе Instron 8862, оснащенной электропечью, в изотермических условиях при 600, 700 и 800°C. Испытывали цилиндрические образцы сплава диаметром $d_0 = 7.5$ mm и высотой $h_0 = 9.2$ mm (согласно ГОСТ 25.503-80) при скорости испытаний, близкой 1 mm/min. Механические испытания на растяжение при комнатной температуре проводили на плоских образцах с рабочей частью размерами $1 \times 0.2 \times 3$ mm. Образцы для всех исследований, в том числе и для механических испытаний, вырезали из заготовок сплава методом электроискровой резки. На исходном литом крупнозернистом (с размерами зерен до 1 mm) и полученных в результате осадки мелкозернистых образцах были аттестованы спектральный химический состав и фазовый состав (рентгенодифрактометрически). Микроструктурные исследования выполняли методами оптической (ОМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Quanta 200 при ускоряющем напряжении 30 kV, а также просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Теспаі G2 30 при 300 kV, которыми оборудован отдел электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН (г. Екатеринбург). Механические испытания проводили на испытательных машинах ЦКП Научно-образовательного центра «Наноструктурные материалы и высокие технологии» (г. Уфа).

Результаты и их обсуждение

При испытаниях механических свойств в процессе изотермической осадки в аустенитном состоянии при 600, 700 и 800°C были обнаружены высокие механические характеристики сплава (рис. 1, а, табл. 1). Сплав испытал разрушение при больших значениях предела прочности σ_u , продемонстрировав перед этим при низких напряжениях предела текучести σ_y (менее 100 МПа) стадию значительной установившейся равномерной деформации ϵ_{st} (до 50%), а затем – сильное деформационное упрочнение на следующей стадии пластической деформации вплоть до разрушения ϵ_f (до 95%). Очевидно, что при высокотемпературном сжатии имеют место специфические процессы непрерывной динамической рекристаллизации под действием нагрузки, которая

Таблица 1

Механические свойства при испытаниях
на одноосное сжатие при температурах 600, 700 и 800°C

$T, ^\circ\text{C}$	σ_u	σ_y	ϵ_{st}	ϵ_f
	МПа		%	
600	1600	70	50	95
700	2000	50	20	70
800	2000	50	10	55

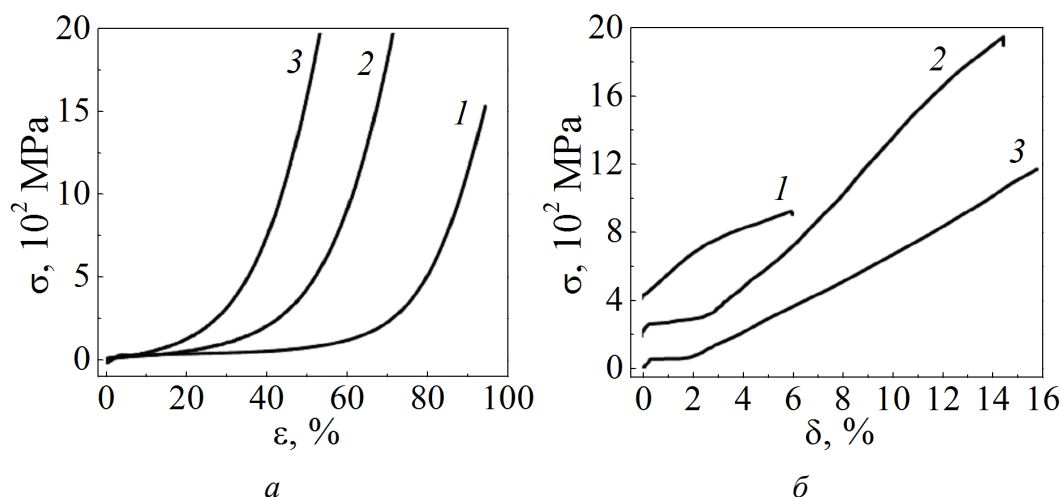


Рис. 1. Инженерные кривые напряжение–деформация сплава Cu–14Al–4Ni, полученные при механических испытаниях образцов: *а* – на сжатие при 600 (кривая 1), 700 (2) и 800°C (3); *б* – на последующее растяжение при комнатной температуре после осадки при комнатной температуре (1), 700 (2) и 800°C (3)

была вначале минимальной на установившейся стадии пластического течения, а затем резко возросла (до 2 GPa). Это обеспечило формирование в исходном крупнозернистом сплаве равноосной мелкозернистой структуры, средние размеры которой по данным ОМ и РЭМ оказались на порядок меньшими и составили соответственно 200 и 100 μm после испытаний осадкой при 600, 700 или 800°C (рис. 2,а,б,з). Методами ПЭМ было установлено также, что при охлаждении до комнатной температуры в данных образцах происходило ТМП с появлением тонкопластинчатого двойникового мартенсита в основном однопакетной морфологии в пределах зерен (рис. 2,в).

Результаты последующих испытаний механических свойств в процессе растяжения при комнатной температуре сплава уже в мартенситном состоянии представлены на рис. 1,б. Были измерены свойства образцов мелкозернистого сплава после осадки при 700 и 800°C, а также для сравнения крупнозернистого сплава в исходном состоянии послековки при 950°C и закалки (табл. 2). Уникальной особенностью его механического поведения при растяжении после осадки явилось наличие стадии мартенситной неупругой псевдотекучести ($\epsilon_m \leq 4\%$) при низком напряжении старта переориентации двойниковой мартенситной структуры в направлении действующей растягивающей силы ($\sigma_m < 100$ MPa). Затем происходило сильное деформационное упрочнение, завершающееся разрушением образцов при высоких значениях σ_u после значительной для данных сплавов пластической деформации ($\delta_f = 14\text{--}16\%$) (см. кривые 2 и 3 на рис. 1,б). Кривая 1 на рис. 1, б иллюстрирует, напротив, низкие прочностные и пластические свойства обычного крупнозернистого сплава.

Результаты фрактографического изучения изломов после испытаний сплава на растяжение представлены на рис. 3. Несмотря на достаточно большую пластическую деформацию и равномерное относительное удлинение (14–16%), по виду поверхностей изломов можно заключить, что разрушение

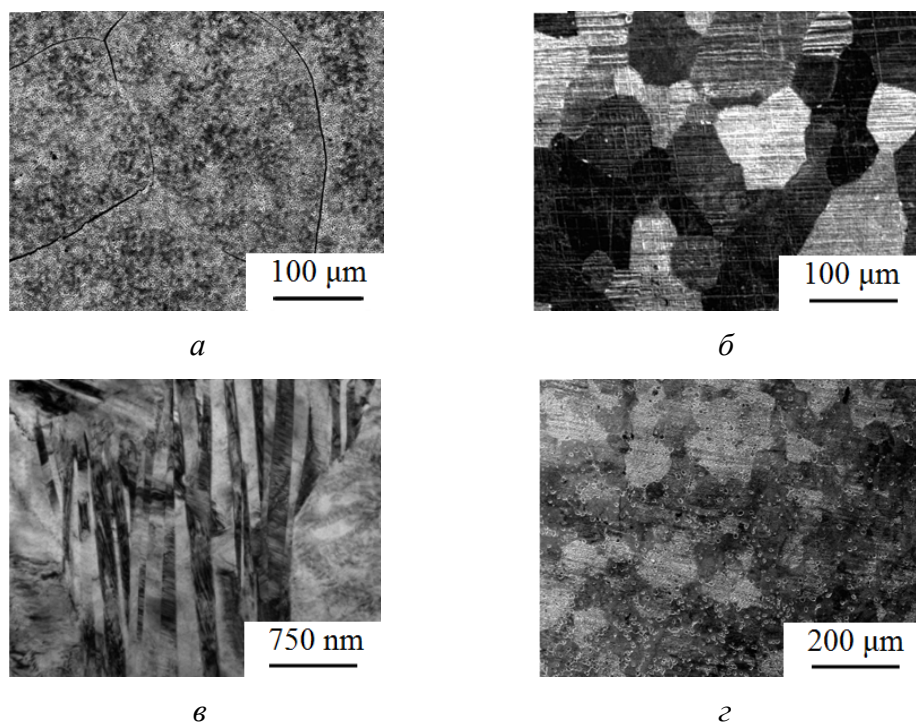


Рис. 2. РЭМ (*а,б,с*) и ПЭМ (*д*) изображения мелкозернистой микроструктуры сплава после горячей осадки при 600 (*а*), 700 (*б, с*) и 800°C (*д*)

Таблица 2

Механические свойства на растяжение сплава при комнатной температуре

Обработка	σ_u	σ_m	δ_f	ε_m
	МПа		%	
Закалка от 950°C	500	300	6	—
Осадка при 700°C	1600	80	14	3
Осадка при 800°C	1100	80	16	2

происходило одновременно по вязкому и квазихрупкому механизмам. На поверхности изломов разрывных образцов после осадки присутствовали чашечко- и гребнеобразные зоны вязкого разрушения и гладкие сколы и трещины, возможные по границам как зерен, так и дисперсных пакетов мартенсита (рис. 3). Но в данном случае линейные размеры плоских элементов поверхностей изломов более чем на порядок меньше размеров зерен. Это убедительно характеризует происхождение сформировавшихся субзеренных структурных элементов, ответственных за указанные особенности механизма вязко-хрупкого внутризеренного разрушения. Очевидно, что квазихрупкое разрушение происходило прежде всего по границам раздела дисперсных пакетов мартенсита, не исчезающим, по-видимому, при деформации вплоть до разрушения.

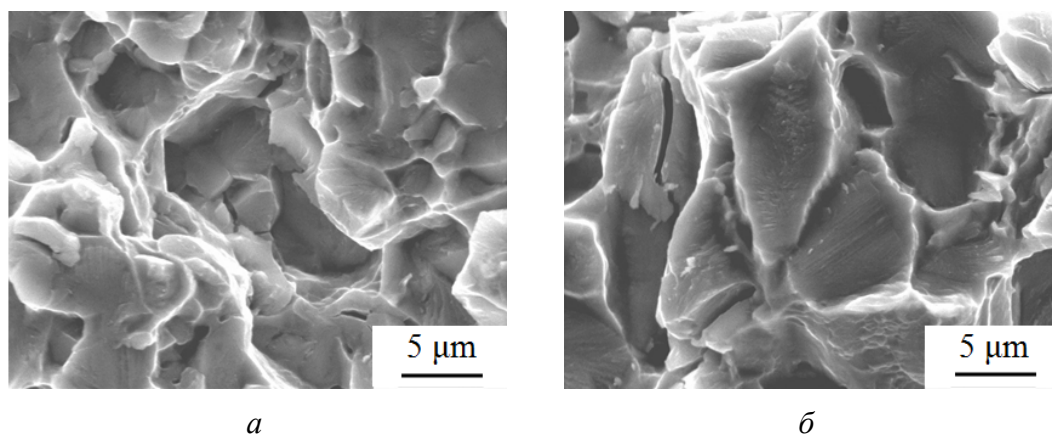


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности квазихрупкого разрушения после механических испытаний на растяжение сплава, подвергнутого осадке при температурах 700 (а) и 800°C (б)

Выводы

Таким образом, в настоящей работе были установлены основные закономерности структурно-фазовых превращений и формирования механических свойств сплава Cu–13.95 mass% Al–3.98 mass% Ni при контролируемом одноосном сжатии в испытательной машине в интервале температур 600–800°C. Обнаруженный эффект пластификации сплава при контролируемой высокотемпературной изотермической осадке обусловлен его динамической рекристаллизацией, которая обеспечивает формирование мелкозернистой структуры аустенита, способной к развитой пластической деформации. Последующее охлаждение до комнатной температуры без изменения структуры привело к появлению субструктуры в основном однопакетного мартенсита. Можно полагать, что однородное распределение по объему мелкозернистого сплава дисперсных попарно двойникованных мартенситных кристаллов сопровождалось при этом благоприятной аккомодацией упругих объемных и сдвиговых напряжений, обусловленных ТМП. Поэтому разрушение мелкозернистого сплава при одноосном растяжении происходило после значительного упрочнения и пластической деформации по мелкоячеичному вязкому и вязко-хрупкому (по границам дисперсных пакетов) внутризеренным механизмам разрушения, предопределяя тем самым его повышенную пластичность и в мартенситном состоянии.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Структура», № АААА-А18-118020190116-6), совместной лаборатории ИФМ УрО РАН и УрФУ.

1. К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки, Ю. Сэкигути, Ц. Тадаки, Т. Хомма, С. Миядзакки, Сплавы с эффектом памяти формы, Металлургия, Москва (1990).
2. Материалы с эффектами памяти формы, В.А. Лихачев (ред.), НИИХ СПбГУ, СПб (1997), (1998).

3. *Х. Варлимонт, Л. Дилей*, Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота, Наука, Москва (1980).
4. *В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев*, Никелид титана: Структура и свойства, Наука, Москва (1992).
5. *K. Otsuka, C.M. Wayman*, Shape memory materials, Cambridge University Press (1998).
6. *В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин*, Предпереходные явления и мартенситные превращения, УрО РАН, Екатеринбург (1998).
7. *P. Sedláček, H. Seiner, M. Landa, V. Novák, P. Šittner, L.I. Mañosa*, Acta Mater. **53**, 3643 (2005).
8. *В.А. Лободюк, Ю.Н. Коваль, В.Г. Пушин*, ФММ **111**, 169 (2011).
9. *В.Н. Хачин, С.А. Муслов, В.Г. Пушин, Ю.И. Чумляков*, ДАН СССР **295**, 606 (1987).
10. *В.Г. Пушин, А.И. Лотков, Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев, Е.Ф. Дударев, Н.Н. Куранова, А.П. Дюпин, Д.В. Гундеров, Г.П. Бакач*, ФММ **106**, 537 (2008).
11. *Е.Ф. Дударев, Р.З. Валиев, Ю.Р. Колобов, А.И. Лотков, В.Г. Пушин, Г.П. Бакач, Д.В. Гундеров, А.П. Дюпин, Н.Н. Куранова*, ФММ **107**, 316 (2009).
12. *А.В. Лукьянов, В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, А.Э. Свирид, А.Н. Уксусников, Ю.М. Устюгов, Д.В. Гундеров*, ФММ **119**, 393 (2018).
13. *А.Э. Свирид, Н.Н. Куранова, А.В. Лукьянов, В.В. Макаров, Н.В. Николаева, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников*, Известия ВУЗов. Сер. Физика **61**, № 9, 114 (2018).
14. *L.A. Matlakova, E.C. Pereira, A.N. Matlakov, S.N. Monteiro, R. Toledo*, Mater. Characterization **59**, 1630 (2008).
15. *Z. Wang, X.F. Liu, J.X. Xie*, Mater. Sci. Eng. **A532**, 536 (2012).
16. *G. Lojen, M. Gojić, I. Anžel, J. Alloys Compd.* **580**, 497 (2013).
17. *S.N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H.R. Bakhsheshirad*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **25**, 1158 (2015).
18. *V.G. Pushin, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, N.I. Kourov, N.N. Kuranova, E.A. Prokofiev, L.I. Yurchenko*, Ann. Chim. Sci. Mat. **27**, № 3, 77 (2002).
19. *V.G. Pushin, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, N.I. Kourov, N.N. Kuranova, E.A. Prokofiev, L.I. Yurchenko*, Phys. Metals Metallography **94**, Suppl 1, S54 (2002).
20. *V.G. Pushin, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, T.C. Lowe, Y.T. Zhu*, Mater. Sci. Eng. **A410–411**, 386 (2005).
21. *R. Valiev, D. Gunderov, E. Prokofiev, V. Pushin, Yu. Zhu*, Mater. Trans. **49**, 97 (2008).
22. *Д.В. Гундеров, Н.Н. Куранова, А.В. Лукьянов, А.Н. Уксусников, Е.А. Прокофьев, Л.И. Юрченко, Р.З. Валиев, В.Г. Пушин*, ФММ **108**, 139 (2009).
23. *Н.Н. Куранова, Д.В. Гундеров, А.Н. Уксусников, А.В. Лукьянов, Л.И. Юрченко, Е.А. Прокофьев, В.Г. Пушин, Р.З. Валиев*, ФММ **108**, 589 (2009).
24. *В.Г. Пушин, Р.З. Валиев, Э.З. Валиев, Н.И. Коуров, Н.Н. Куранова, В.В. Макаров, А.В. Пушин, А.Н. Уксусников*, ФММ **113**, 271 (2012).
25. *R.Z. Valiev, D.V. Gunderov, A.V. Lukyanov, V.G. Pushin*, J. Mater. Sci. **47**, 7848 (2012).
26. *Н.Н. Куранова, А.В. Пушин, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников, Н.И. Коуров*, ЖТФ **84**, № 5, 55 (2014).
27. *Н.Н. Куранова, А.В. Пушин, А.Н. Уксусников, Е.С. Белослудцева, Н.И. Коуров, Т.Э. Кунцевич, В.Г. Пушин*, ЖТФ **87**, 1177 (2017).
28. *А.В. Пушин, В.Г. Пушин, Т.Э. Кунцевич, Н.Н. Куранова, В.В. Макаров, А.Н. Уксусников, Н.И. Коуров*, ЖТФ **87**, 1844 (2017).

V.G. Pushin, N.N. Kuranova, A.V. Pushin, A.E. Svirid, Yu.M. Ustyugov

ON THE POSSIBILITY OF PLASTIFICATION OF POLYCRYSTALLINE ALLOYS OF THE Cu–Al–Ni SYSTEM WITH SHAPE MEMORY EFFECT AT HIGH-TEMPERATURE ISOTHERMAL UPSETTING TO HIGH DEGREES

It is found that high degree deformation according to the scheme of uniaxial compression with simultaneous measurement of mechanical properties under isothermal conditions at 600–800°C provides a significant refinement of the grain structure of the Cu–14 mass% Al–4 mass% Ni alloy experiencing thermoelastic martensitic transformations (TMT) and related shape memory effects (SME), and results in an increase in plasticity, as a consequence. The structure of the alloy was studied using the methods of scanning and transmission electron microscopy and X-ray phase analysis, as well as measurement of mechanical properties.

Keywords: Cu–Al–Ni alloy, isothermal upsetting, thermoelastic martensitic transformations, fine grain structure, mechanical properties, shape memory effect

Fig. 1. Engineering stress–strain curves of the Cu–14Al–4Ni alloy obtained during mechanical tests: *a* – compression at 600 (curve 1), 700 (2), 800°C (3); *b* – subsequent tensile tests at room temperature after upsetting at room temperature (1), 700 (2) and 800°C (3)

Fig. 2. SEM (*a, b, c*) and TEM (*d*) images of the fine-grained alloy microstructure after upsetting at 600 (*a*), 700 (*b, c*), and 800°C (*d*)

Fig. 3. SEM images of quasi-brittle fracture of surface after mechanical tensile tests of the alloy subjected to upsetting at 700 (*a*) and 800°C (*b*)

PACS: 81.15.Cd, 78.55.-m, 85.40.Sz, 81.15.-z, 81.07.Ta

И.Я. Лихтенштейн, Е.И. Шемченко, В.А. Глазунова

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК $CN_x:Eu_yO_z$, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ МАГНЕТРОНА ПОСТОЯННОГО ТОКА

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

Статья поступила в редакцию 21 февраля 2020 года

Исследованы особенности строения наноструктурных пленок нитрида углерода, легированных трехвалентным оксидом европия в процессе роста, выращенных с помощью DC-магнетрона. Обнаружено, что в пленках могут формироваться многослойные углеродные нанотрубки с внутренним строением, соответствующим каталитическому механизму роста с предварительным засеванием поверхности металлическими частицами. Предполагается, что возникновение такого механизма роста зависит от восстановительных химических реакций между трехвалентным оксидом европия и углеродом мишени, а формирование характерных нанотрубок определяется резонансными процессами на поверхности роста, которые зависят от сочетания параметров плазмы магнетрона химическим составом плазмы магнетрона, и температурой подложки.

Ключевые слова: нитрид углерода, наноструктурная пленка, наноструктура, наноклонны, нанотрубки, DC-магнетрон, плазма

Введение

Исследование новых свойств известных материалов, обусловленных изменением размерного фактора их структуры, позволяет решать актуальные технические задачи, которые невозможно было решить традиционными методами.

В этой связи наиболее привлекательно выглядит способ получения материалов из готовых, наперед заданных структурных элементов с наперед заданными свойствами. Такие элементы могут обладать необходимыми химическими и физическими свойствами, обусловленными размерными факторами [1–5].

Особый интерес представляют углеродные пленочные структуры, легированные атомами редкоземельных металлов, поскольку они сочетают в себе полупроводниковые свойства углеродных материалов и оптические свойства, характерные для лантаноидов. Последние при взаимодействии с углеродом способны также положительно влиять на формирование наноструктуры в материале. Однако этот процесс осложняется ввиду большого количества аллотропных форм углерода. Определение закономерностей формирования необходимых наноструктурных элементов в зависимости от параметров получения углеродных пленок является актуальнейшей современной задачей.

Материал и методика эксперимента

Наноструктурные пленки $CN_x:Eu_yO_z$ приготовлены на модернизированной вакуумной установке ВУП-5М с DC-магнетроном методом ионно-плазменного сораспыления комбинированной углерод-металлооксидной мишени в атмосфере азота. Был применен планарный DC-магнетрон с индукционной стабилизацией плазмы. В качестве мишени использовали графит, на котором располагали примесь в виде порошка Eu_2O_3 . Трехвалентный оксид европия специальным образом отжигали в вакууме с целью удаления абсорбированной из атмосферы воды. В качестве подложек использовали покровные стекла, которые проходили двухступенчатую очистку поверхности. Пленки выращивали при стабильном токе DC-магнетрона и напряжении разряда в атмосфере азота при различных температурах подложки (таблица) [4–5]. Полученные пленки изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-200A фирмы «JEOL».

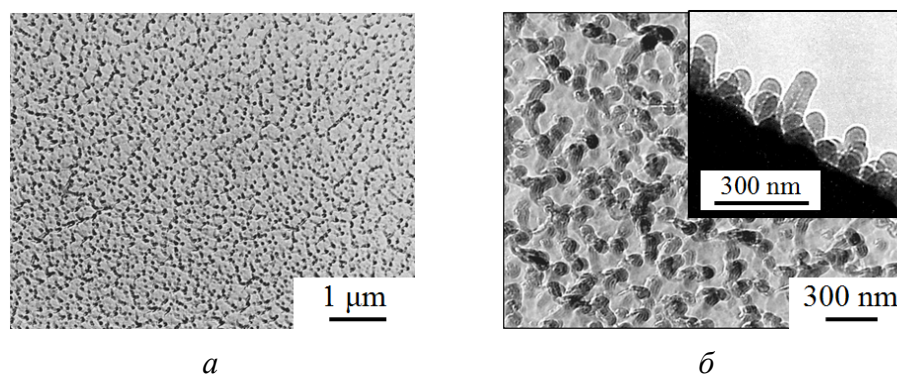


Рис. 1. 2D-изображения пленок $CN_x:Eu_yO_z$ (образец № 1), полученные методами ПЭМ при различном увеличении: *a* – вид сверху, $\times 10000$; *б* – вид сверху, $\times 30000$; на вставке – вид сбоку, $\times 30000$

Таблица

Параметры получения образцов пленок $CN_x:Eu_yO_z$

№ образца	Температура подложки, °C	Ток магнетрона, mA	Напряжение магнетрона, V	Давление в рабочей камере, mTorr	Время роста, min
1	225	47–48	235–247	160–170	60
2	310		331–337		

Результаты и обсуждение

Для исследования были взяты два типичных произвольных образца из серий пленок, которые отличались температурой подогрева подложки и напряжением разряда DC-магнетрона в процессе роста. Первый образец привлек внимание нетипичным строением структурных элементов пленки, второй был взят для сравнения.

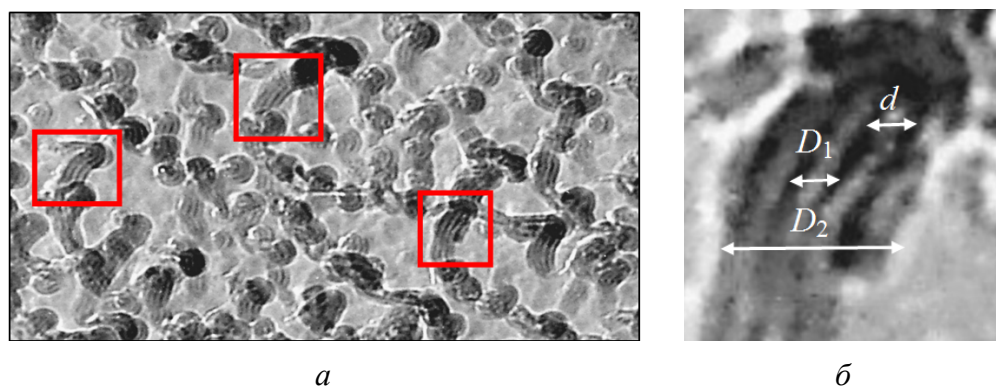


Рис. 2. 2D-изображения многослойной углеродной нанотрубки в пленке $CN_x:Eu_yO_z$ (образец № 1), полученные методами ПЭМ: *а* – общий вид образца; *б* – внешний ($D_1 \sim 65\text{--}75\text{ nm}$) и внутренний ($D_2 \sim 13\text{--}19\text{ nm}$) диаметры нанотрубки, $d \sim 25\text{--}30\text{ nm}$ – толщина ее стенки

Образец № 1, полученный при температуре подложки 225°C и напряжении магнетрона $235\text{--}247\text{ V}$, имеет достаточно однородную поверхность (рис. 1,*а*), состоящую из многослойных нанотрубок (рис. 1,*б* и 2,*а*). Внешний диаметр нанотрубки D_1 варьируется в диапазоне $65\text{--}75\text{ nm}$, внутренний D_2 – в диапазоне $13\text{--}19\text{ nm}$ (рис. 2,*б*). Толщина их стенок d составляет в среднем $25\text{--}30\text{ nm}$.

Примечательно, что данные многослойные нанотрубки имеют внутренние периодические перегородки и шарообразную «шляпку» (рис. 3). Подобное строение характерно для каталитического механизма роста нанотрубок, в ходе которого распыляемый углерод растворяется в кластере металла и впоследствии выделяется с наиболее «холодной» его части, образуя первичный зародыш [6]. Формирование второго и последующих зародышей при росте многослойных нанотрубок приводит к образованию внутренних перегородок. Данный механизм, подробно описанный в работах [7,8], предполагает, что кластер металла размером более 5 nm [9] под воздействием внутренних напряжений всегда находится на вершине растущей трубки, внутри которой остаются полые графитовые секции. Но в нашем случае предварительное засевание металлическими кластерами отсутствует, что также контролировалось методами электронной микроскопии.

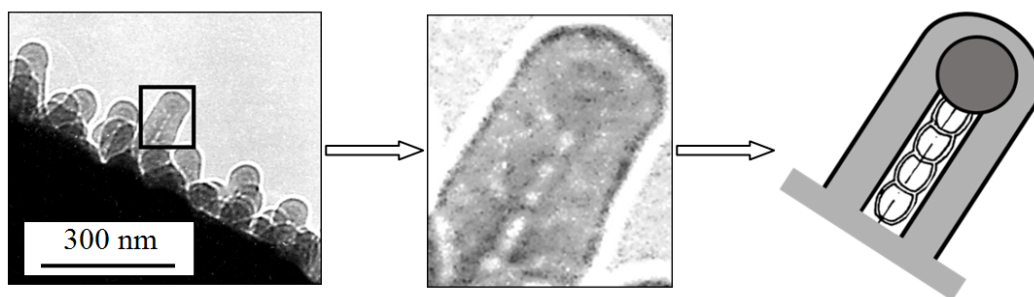


Рис. 3. Схема формирования нанотрубок в пленках $CN_x:Eu_yO_z$ при каталитическом механизме роста

В магнетроне постоянного тока при сораспылении графитовой мишени и трехвалентного оксида европия в плазме магнетронного разряда происходят окислительно-восстановительные реакции:

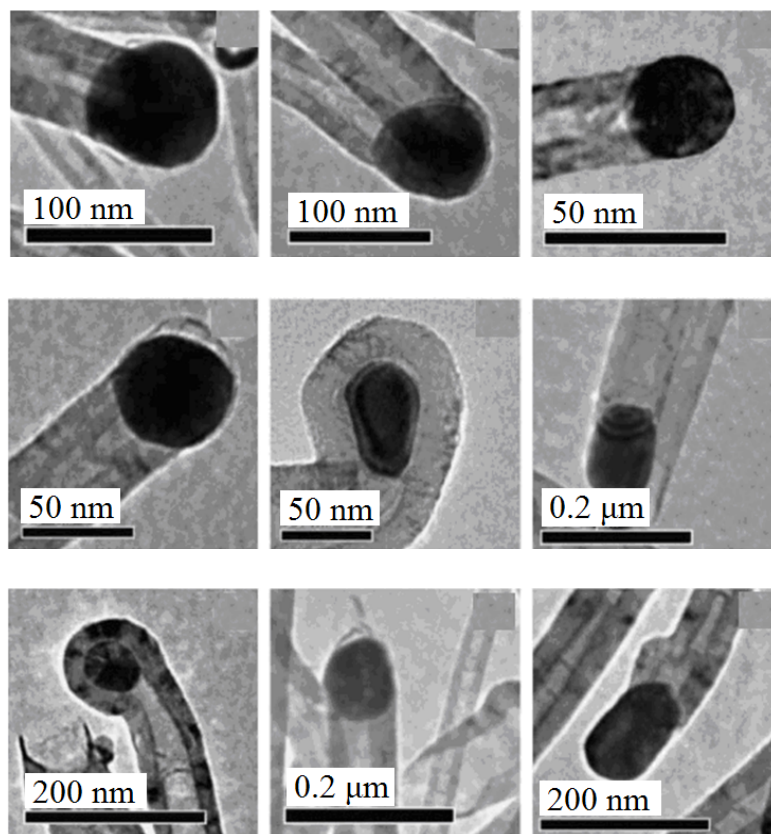
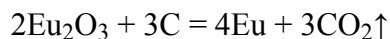
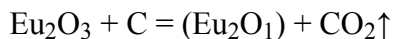
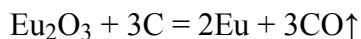
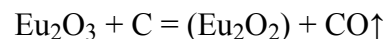


Рис. 4. Примеры инкапсулированных частиц катализатора [10]

В результате формируются многочисленные радикалы молекулы трехвалентного оксида европия, возможно, вплоть до образования металлического европия. Согласно описанному выше механизму вероятные кластеры металлического европия должны были бы находиться на верхушках нанотрубок, что объясняло бы наличие шарообразных «шляпок» (см. рис. 2). При сравнении нанотрубок образца № 1 с нанотрубками, выращенными плазмохимическим методом с предварительным засеиванием подложки частицами металлического катализатора [10] (рис. 4), видно, что в наших нанотрубках область «шляпки» значительно менее контрастна (см. рис. 3). Это указывает на относительно небольшое процентное содержание атомов европия в данной области. По нашему предположению, на ПЭМ-изображениях (рис. 3) кла-

стеры европия покрыты достаточно толстым слоем аморфного углерода. Скорее всего, такая углеродная оболочка сформировалась в процессе остывания образца.

Образец № 2, выращенный при температуре подложки 310°C и напряжении ДС-магнетрона 331–337 V, также имеет достаточно однородную поверхность (рис. 5,а), образованную из вертикально ориентированных пучков нанотрубок с общим диаметром 150–200 nm и наноколонн с диаметром порядка 10–40 nm (рис. 5,б,в) [4,5]. Наличие пустот на поверхности можно объяснить частичным разрушением образца в результате его подготовки к исследованию на просвечивающем электронном микроскопе.

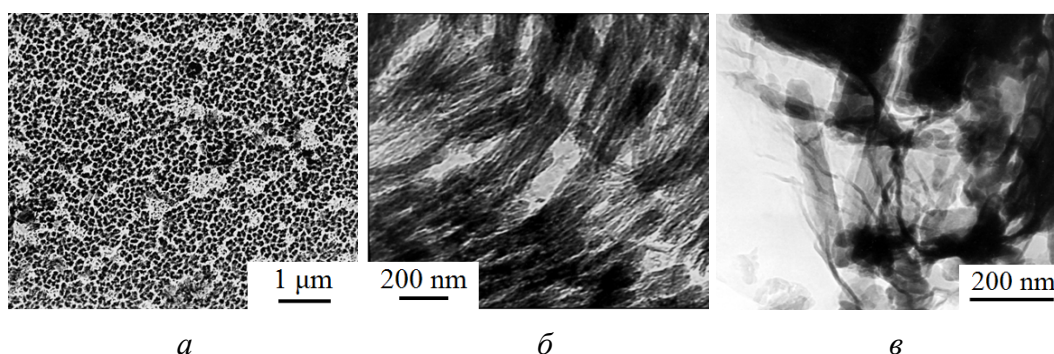


Рис. 5. 2D-изображения пленки $\text{CN}_x:\text{Eu}_2\text{O}_3$ (образец № 2), полученные методами ПЭМ при различном увеличении: а – $\times 10000$; б, в – $\times 50000$

В данном образце не наблюдаются нанотрубки с внутренними перегородками и шарообразными «шляпками». При этом для серий образцов № 1 и 2 процессы роста не отличались, т.е. происходили окислительно-восстановительные реакции с образованием радикалов трехвалентного европия. Такую разницу в строении наноструктурных элементов пленок можно объяснить (учитывая параметры роста) наличием двух наиболее вероятных факторов.

В качестве первого может выступать напряжение разряда ДС-магнетрона. Поскольку для исследованных образцов напряжение разряда различное, энергия ионов азота, бомбардирующих комбинированную углерод-металлооксидную мишень, существенно отличается. При более низком напряжении разряда образуются более мелкие и менее подвижные углеродные кластеры, при более высоком – более крупные и подвижные [4,5]. Следовательно, должен отличаться химический состав ростовой плазмы ДС-магнетрона: соотношение количества различных радикалов трехвалентного оксида европия и соответственно кислорода в ростовой атмосфере, размер и химический состав кластеров нитрида углерода.

Вторым фактором могут быть процессы, которые протекают на поверхности роста пленки и определяются химическим составом ростовой плазмы и временем «подвижности» углеродных кластеров. Время их «подвижности», в свою очередь, непосредственно зависит от их энергии, приобретенной в процессе распыления мишени, от различных взаимодействий между

кластерами (в том числе химических) в потоке плазмы ДС-магнетрона и температуры подогрева подложки.

Таким образом, в образце № 1, полученном при относительно низком напряжении разряда, более мелкие и менее «подвижные» углеродные кластеры не успевают до застывания равномерно распределить в себе примесь в виде радикалов молекулы оксида европия, образуя «шляпки», обогащенные атомами европия. Это приводит к вышеописанному механизму роста нанотрубок с перегородками. В образце № 2, полученном при относительно высоком напряжении разряда, более крупные и более «подвижные» углеродные кластеры равномерно распределяют атомы европия и, как следствие, не создаются условия для образования перегородок и «шляпок», обогащенных атомами европия.

Выводы

В пленках нитрида углерода, легированных трехвалентным оксидом европия в процессе роста, полученных при относительно низком напряжении магнетронного разряда, обнаружены нанотрубки с внутренними перегородками и «шляпками». Строение этих нанотрубок соответствует каталитическому процессу роста. В случае использования относительно высокого напряжения магнетронного разряда обнаружены нанотрубки без внутренних перегородок и «шляпок».

Возникновение наноструктурных элементов с разным строением и, вероятно, принципиально разным механизмом роста определяют преимущественно два основных фактора: 1) соотношение количества различных радикалов молекулы трехвалентного оксида европия в плазме магнетрона, что зависит от восстановительных химических реакций между оксидом европия и углеродом мишени; 2) характеристики образующихся углеродных кластеров – их размеры, приобретенная в процессе роста «подвижность» и энергия.

1. H. Haberland, B. von Issendorff, Ji Yufeng, T. Kolar, Phys. Rev. Lett. **69**, 3212 (1992).
2. H. Haberland, Z. Insepov, M. Karrais, M. Mall, M. Moseler, Y. Thurner, Mater. Sci. Eng. **B19**, 31 (1993).
3. R.T.K. Baker, P.S. Harris, Chem. Phys. Carbon **14**, 83 (1978).
4. E.I. Shemchenko, K.V. Gumennyk, V.V. Rumyantsev, Journal of Nanoscience with Advanced Technology **1**, 1 (2015).
5. Е.И. Шемченко, А.Г. Петренко, И.Я. Лихтенштейн, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 5(11), 151 (2018).
6. В.Л. Кузнецов, А.Н. Усольцева, И.Н. Мазов, Российский химический журнал **48**, № 5, 37 (2004).
7. Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, Y. Nishina, J. Phys. Chem. Solids **54**, 1849 (1993).
8. Y. Saito, Carbon **33**, 979 (1995).
9. A. Gohier, C.P. Ewels, T.M. Minea, M.A. Djouadi, Carbon **46**, 1331 (2008).
10. C.P. Deck, K. Vecchio, Carbon **43**, 2608 (2005).

I.Ya. Liechtenstein, E.I. Shemchenko, V.A. Glazunova

FEATURES OF THE STRUCTURE OF THE $CN_x:Eu_yO_z$ FILMS PRODUCED WITH USING OF A DC-MAGNETRON

Features of the structure of carbon nitride films doped by tree-valence europium oxide in the course of growth performed with using of a DC-magnetron are studied. It is found that multi-layered carbon nanotubes can be formed in the films. The internal structure is associated with catalytic growth mechanism accompanied by the preceding seeding of the surface with metal particles. It is supposed that the emergence of this growth mechanism depends on the reducing chemical reactions between tree-valence europium oxide and carbon of the target. The formation of the characteristic nanotubes is determined by resonance processes on the growth surface that depend on the combination of the parameters of magnetron plasma including chemical composition and the substrate temperature.

Keywords: carbon nitride, nanostructured film, nanostructure, nanocolumns, nanotubes, DC-magnetron, plasma

Fig. 1. 2D TEM images of the $CN_x:Eu_yO_z$ films (sample 1) at varied magnification: *a* – top view, $\times 10000$; *b* – top view, $\times 30000$; in the insert – side view, $\times 30000$

Fig. 2. 2D TEM images of a multi-layered carbon nanotube in the $CN_x:Eu_yO_z$ film (sample 1): *a* – general view of the sample; *b* – external ($D_1 \sim 65\text{--}75$ nm) and internal ($D_2 \sim 13\text{--}19$ nm) diameter of the nanotube, $d = 25\text{--}30$ nm – nanotube wall thickness

Fig. 3. Scheme of formation of nanotubes in the $CN_x:Eu_yO_z$ films in the course of catalytic growth

Fig. 4. Encapsulated particles of the catalyst [10]

Fig. 5. 2D TEM images of the $CN_x:Eu_yO_z$ film (sample 2) at varied magnification: *a* – $\times 10000$; *b*, *c* – $\times 50000$

PACS: 89.20.Bb

Е.А. Руденко, С.В. Закарлюка, В.Е. Гончаров,
Ю.И. Юрченко, С.А. Будакова

УПРУГОЕ РАСТЯЖЕНИЕ НЕПЛОСКИХ ПОЛОС ПРИ СИНУСОИДАЛЬНОМ ЗАКОНЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЙ

Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 17 марта 2020 года

Получены теоретические зависимости для синусоидального закона распределения напряжений, устанавливающие связь между напряжениями натяжения и параметрами несимметричной неплоскостности при упругом растяжении полос. В случае частичного скрывания дефекта в натянутой полосе эти зависимости позволяют более точно рассчитать максимальные напряжения и параметры неплоскостности и, соответственно, более правильно установить режимы ее обработки, снизить вероятность обрывности полос (например, в непрерывных агрегатах при прокатке, отжиге, цинковании, дрессировке и т.д.).

Ключевые слова: полоса, волнистость, коробоватость, параметры несимметричной неплоскостности, напряжения натяжения, синусоидальный закон распределения напряжений по ширине, упругое растяжение

Введение

В процессе обработки на различных технологических участках полоса практически всегда подвергается натяжению: упругому или упруго-пластическому, например, при правке растяжением [1]. В случае натяжения неплоской полосы в упругой области величина дефекта может частично скрываться. Кроме того, натяжение такой полосы вызывает неравномерное распределение напряжений натяжения по ее ширине (у волнистой полосы максимальные напряжения возникают по оси, у коробоватой – по кромкам) [2,3]. Для корректировки параметров неплоскостности при измерении и выбора режимов обработки полосы необходимо установить более точную зависимость параметров неплоскостности и максимальных напряжений натяжения от величины натяжения полосы. Это наиболее актуально при контроле неплоскостности [4] и обработке холоднокатаной полосы с относительно низким уровнем натяжения – в непрерывных агрегатах отжига, цинкования, порезки и др. [5].

Известные зависимости амплитуды неплоскостности от натяжения полосы в основном эмпирические и выведены для частных условий. Расчет максимальных напряжений натяжения осуществляется по зависимостям, выведенным для случаев натяжения полосы со скрытым дефектом и применяе-

мым в ограниченных условиях [6]. В основном зависимости получены для симметричной неплоскостности [7,8], которая является частным случаем более сложных видов этого дефекта [9,10]. В работе [11] исследовано напряженно-деформированное состояние при упругом растяжении полосы с несимметричной неплоскостностью при квадратичном законе распределения напряжений по ширине. Однако известно, что напряжения по ширине неплоской полосы могут распределяться и по другим законам [12], в том числе и по синусоидальному [10], что является актуальным и для полос с несимметричной неплоскостностью.

Цель настоящей работы – получение более точных зависимостей для расчета максимальных напряжений натяжения и параметров неплоскостности при упругом растяжении полос с несимметричной волнистостью и коробоватостью для синусоидального закона.

Результаты исследования

При упругом растяжении неплоских полос величина неплоскостности уменьшается за счет упругой деформации кромок (для коробоватости) или середины (для волнистости). После уменьшения натяжения полоса в упругой области деформируется в обратном порядке [2,6], т.е. параметры неплоскостности (высота и длина волны) возвращаются к исходным величинам. При этом в процессе упругого растяжения изменяется и напряженно-деформированное состояние неплоской полосы.

Выведем зависимость для расчета максимальных напряжений натяжения σ_{\max} при синусоидальном законе распределения напряжений σ_x по ширине полосы (наиболее общим случаем является растяжение полос с несимметричной неплоскостностью).

Для этого рассмотрим синусоидальный закон распределения σ_x по ширине полосы для несимметричной волнистости и коробоватости в виде

$$\sigma_x = \frac{\Delta\sigma_1}{2} \cos \frac{\pi}{b_0} x + \frac{\Delta\sigma_1}{2}, \quad (1)$$

здесь b_0 – наибольшее расстояние от кромки полосы (например, левой) до оси эпюры $\Delta\sigma_x$, определяемое исходя из граничных условий:

– для волнистости (рис. 1, I):

$$b_0 = \frac{B}{\frac{1}{\pi} \arccos \left(1 - \frac{2\Delta\sigma_2}{\Delta\sigma_1} \right) + 1}, \quad (2)$$

– для коробоватости (рис. 1, II):

$$b_0 = \frac{B}{2} + l, \quad (3)$$

где $\Delta\sigma_1$ и $\Delta\sigma_2$ – неравномерности напряжений натяжения между серединой полосы и соответственно левой и правой кромками, когда напряжения при растяжении распределяются по всей ширине; B – ширина полосы; l – величина смещения эпюры σ_x относительно оси полосы; $\Delta\sigma$ – неравномерность напряжений натяжения между кромками и серединой коробоватой полосы до смещения эпюры σ_x (в случае, если бы полоса имела симметричную коробоватость).

При $\Delta\sigma_1 = \Delta\sigma_2$ и $l = 0$ из (1) и (3) получим зависимости распределения σ_x для симметричной неплоскостности, приведенные в работе [7].

Далее рассмотрим напряженное состояние полосы для случая, когда напряжения натяжения не достигли одной из кромок полосы (например, правой). В этом случае для волнистой полосы $\sigma_{\max} < \Delta\sigma_2$ (рис. 1, I, a), для коробоватой $\sigma_{\max} < \Delta\sigma_1 - \Delta\sigma_2$ (рис. 1, II, a).

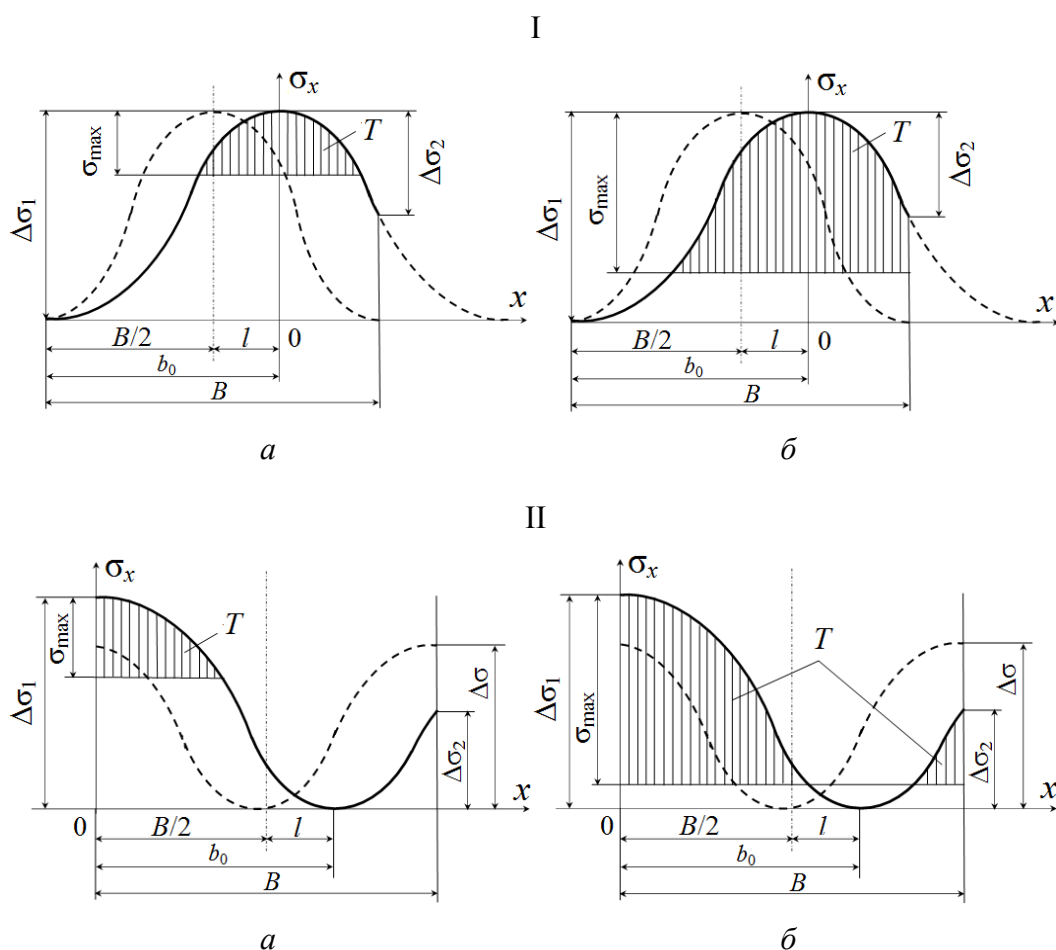


Рис. 1. Эпюры распределения напряжений натяжения по ширине полосы с несимметричной волнистостью (I) и коробоватостью (II) для синусоидального закона распределения σ_x : I – при $\sigma_{\max} < \Delta\sigma_2$ (a) и при $\sigma_{\max} > \Delta\sigma_1$ (б); II – при $\sigma_{\max} < \Delta\sigma_1 - \Delta\sigma_2$ (a) и при $\sigma_{\max} > \Delta\sigma_1 - \Delta\sigma_2$ (б)

Из условия равенства силы натяжения T площади эпюры σ_x , интегрируя по $d\sigma_x$ и выражая x из (1), (3) с учетом зависимости (2) и толщины полосы h , получаем:

– для волнистости при $\sigma_{\max} < \Delta\sigma_2$ (рис. 1, I, a):

$$T = 2h \frac{b_0}{\pi} \int_{\Delta\sigma_1 - \sigma_{\max}}^{\Delta\sigma_1} \arccos\left(\frac{2\sigma_x}{\Delta\sigma_1} - 1\right) d\sigma_x, \quad (4)$$

где b_0 определяется по формуле (2);

– для коробоватости при $\sigma_{\max} < \Delta\sigma_1 - \Delta\sigma_2$ (рис. 1, II, a):

$$T = 2h \frac{b_0}{\pi} \int_{\Delta\sigma_1 - \sigma_{\max}}^{\Delta\sigma_1} \arccos\left(\frac{2\sigma_x}{\Delta\sigma_1} - 1\right) d\sigma_x, \quad (5)$$

где b_0 определяется по формуле (3).

Учитывая, что $T = \sigma_{\text{сп}} Bh$, после интегрирования и преобразования (4) с учетом (2) находим зависимость для расчета напряжения натяжения $\sigma_{\text{сп}}$ для несимметричной волнистости при $\sigma_{\max} < \Delta\sigma_2$ (рис. 1, I, a):

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{сп}} = & \frac{\Delta\sigma_1}{\arccos\left(1 - \frac{2\Delta\sigma_2}{\Delta\sigma_1}\right) + \pi} \left[\left(\frac{2\sigma_{\max}}{\Delta\sigma_1} - 1 \right) \arccos\left(1 - \frac{2\sigma_{\max}}{\Delta\sigma_1}\right) + \right. \\ & \left. + 2 \sqrt{\frac{\sigma_{\max}}{\Delta\sigma_1} - \left(\frac{\sigma_{\max}}{\Delta\sigma_1}\right)^2} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь связь между $\Delta\sigma_1$ и $\Delta\sigma_2$ и параметрами волнистости можно определить, используя зависимости, полученные в работах [6, 7]:

$$\Delta\sigma_1 = a_B E \left(\frac{A_{01}\pi}{2\lambda_{01}} \right)^2, \quad (7)$$

$$\Delta\sigma_2 = a_B E \left(\frac{A_{02}\pi}{2\lambda_{02}} \right)^2, \quad (8)$$

где a_B – коэффициент, учитывающий материальную связь участков по ширине полосы ($a_B \approx 1$) [7]; E – модуль упругости полосы; A_{01} , λ_1 – соответственно амплитуда и период волнистости по левой кромке полосы до приложения натяжения; A_{02} , λ_2 – то же по правой кромке полосы.

Аналогично после интегрирования и преобразования (5) и с учетом (3) находим зависимость для расчета напряжения натяжения $\sigma_{\text{сп}}$ для несимметричной коробоватости при $\sigma_{\max} < \Delta\sigma_1 - \Delta\sigma_2$ (рис. 1, II, a):

$$\sigma_{sp} = \frac{\left(1 + \frac{2l}{B}\right) \Delta\sigma_1}{4\pi} \left[\left(\frac{2\sigma_{\max}}{\Delta\sigma_1} - 1 \right) \arccos \left(1 - \frac{2\sigma_{\max}}{\Delta\sigma_1} \right) + \right. \\ \left. + 2 \sqrt{\frac{\sigma_{\max}}{\Delta\sigma_1} - \left(\frac{\sigma_{\max}}{\Delta\sigma_1} \right)^2} \right]. \quad (9)$$

Поскольку величина несимметричной коробоватости определяется максимальной неравномерностью деформаций по ширине полосы, аналогично (7) и (8) получаем для коробоватости:

$$\Delta\sigma_1 = a_B E \left(\frac{A_0^1 \pi}{2\lambda_0^1} \right)^2, \quad (10)$$

где A_0^1 , λ_0^1 – соответственно амплитуда и период коробоватости до приложения натяжения к полосе.

Далее рассмотрим напряженное состояние неплоской полосы, когда напряжения натяжения достигли обеих кромок, т.е. для несимметричной волнистости $\sigma_{\max} > \Delta\sigma_2$ (по правой кромке неплоскость равна нулю и находится в виде скрытого дефекта) и для несимметричной коробоватости $\sigma_{\max} > \Delta\sigma_1 - \Delta\sigma_2$. Аналогично (4), (5) сила натяжения будет равна:

– для волнистости при $\sigma_{\max} > \Delta\sigma_2$ (рис. 1, I, б):

$$T = 2h \frac{b_0}{\pi} \int_{\Delta\sigma_1 - \sigma_{\max}}^{\Delta\sigma_1} \arccos \left(\frac{2\sigma_x}{\Delta\sigma_1} - 1 \right) d\sigma_x + \\ + 2h \frac{b_0}{\pi} \int_{\Delta\sigma_1 - \sigma_2}^{\Delta\sigma_1} \arccos \left(\frac{2\sigma_x}{\Delta\sigma_1} - 1 \right) d\sigma_x + h(B - b_0)(\sigma_{\max} - \Delta\sigma_2); \quad (11)$$

– для коробоватости при $\sigma_{\max} > \Delta\sigma_1 - \Delta\sigma_2$ (рис. 1, II, б):

$$T = 2h \frac{b_0}{\pi} \int_{\Delta\sigma_1 - \sigma_{\max}}^{\Delta\sigma_1} \arccos \left(\frac{2\sigma_x}{\Delta\sigma_1} - 1 \right) d\sigma_x + \\ + 2h \frac{b_0}{\pi} \int_{\Delta\sigma_1 - \sigma_2}^{\Delta\sigma_1} \arccos \left(\frac{2\sigma_x}{\Delta\sigma_1} - 1 \right) d\sigma_x - 2hl(\sigma_{\max} + \Delta\sigma_2 - \Delta\sigma_1). \quad (12)$$

После интегрирования и преобразования (11), (12) с учетом (2) и (3) получаем:

– для несимметричной волнистости при $\sigma_{\max} > \Delta\sigma_2$ (рис. 1, I, б):

$$\sigma_{sp} = \frac{\Delta\sigma_1}{2 \arccos \left(1 - \frac{2\Delta\sigma_2}{\Delta\sigma_1} \right) + 2\pi} \left[\left(\frac{2\sigma_{\max}}{\Delta\sigma_1} - 1 \right) \arccos \left(1 - \frac{2\sigma_{\max}}{\Delta\sigma_1} \right) + \right.$$

$$+ 2\sqrt{\frac{\sigma_{\max}}{\Delta\sigma_1} - \left(\frac{\sigma_{\max}}{\Delta\sigma_1}\right)^2} + \left(\frac{2\Delta\sigma_2}{\Delta\sigma_1} - 1\right) \arccos\left(1 - \frac{2\Delta\sigma_2}{\Delta\sigma_1}\right) +$$

$$+ 2\sqrt{\frac{\Delta\sigma_2}{\Delta\sigma_1} - \left(\frac{\Delta\sigma_2}{\Delta\sigma_1}\right)^2} + \frac{2(\sigma_{\max} - \Delta\sigma_2)}{\Delta\sigma_1} \arccos\left(1 - \frac{2\Delta\sigma_2}{\Delta\sigma_1}\right) \Bigg]; \quad (13)$$

– для несимметричной коробоватости при $\sigma_{\max} > \Delta\sigma_1 - \Delta\sigma_2$ (рис. 1, II, б):

$$\sigma_{sp} = \frac{\left(1 + \frac{2l}{B}\right)\Delta\sigma_1}{4\pi} \left[2\left(\frac{2\sigma_{\max}}{\Delta\sigma_1} - 1\right) \arccos\left(1 - \frac{2\sigma_{\max}}{\Delta\sigma_1}\right) + \right.$$

$$+ 4\sqrt{\frac{\sigma_{\max}}{\Delta\sigma_1} - \left(\frac{\sigma_{\max}}{\Delta\sigma_1}\right)^2} + \left(\frac{2\Delta\sigma_2}{\Delta\sigma_1} - 1\right) \arccos\left(\frac{2\Delta\sigma_2}{\Delta\sigma_1} - 1\right) -$$

$$\left. - 2\sqrt{\frac{\Delta\sigma_2}{\Delta\sigma_1} - \left(\frac{\Delta\sigma_2}{\Delta\sigma_1}\right)^2} \right] - \frac{2l}{B}(\sigma_{\max} + \Delta\sigma_2 - \Delta\sigma_1), \quad (14)$$

где $\Delta\sigma_2$ определяли из (1) с учетом (3) и граничных условий ($x = B$, $\sigma_x = \Delta\sigma_2$):

$$\Delta\sigma_2 = \frac{\Delta\sigma_1}{2} \left(\cos \frac{2\pi B}{B + 2l} + 1 \right). \quad (15)$$

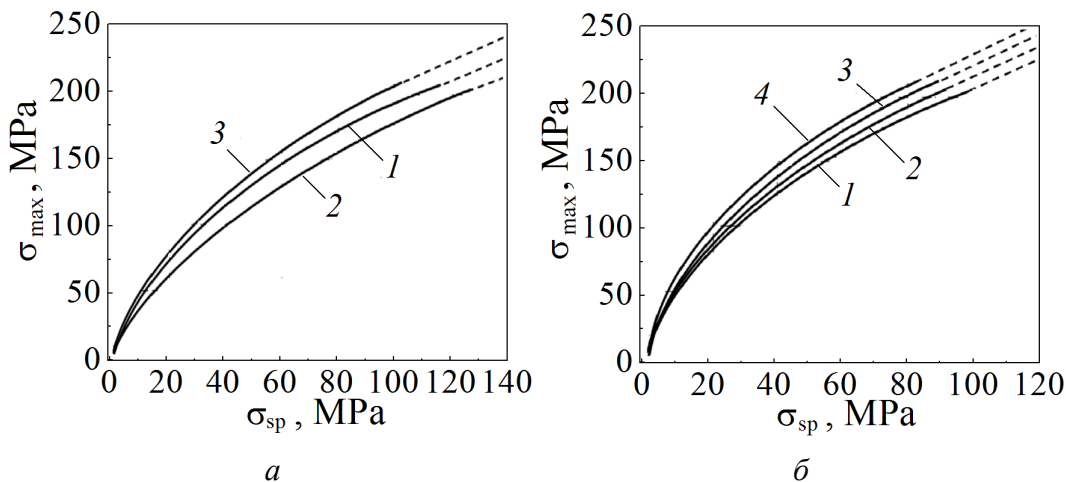


Рис. 2. Зависимость максимальных напряжений натяжения σ_{\max} от напряжения натяжения полос σ_{sp} с несимметричной неплоскостью при упругом растяжении для синусоидального закона распределения σ_x : а – для волнистости: $A_{01} = 20$ mm/m, $A_{02} = 5$ (кривая 1), 10 (2) и 20 mm/m (3); б – для коробоватости: $l = 0$ (кривая 1), 100 (2), 200 (3) и 300 mm (4); $B = 1500$ mm, $E = 21 \cdot 10^4$ МПа

Таким образом, найдены зависимости для несимметричной волнистости (6), (13) и коробоватости (9), (14) при синусоидальном законе распределения σ_x , позволяющие рассчитывать максимальные напряжения натяжения по ширине полосы при ее упругом растяжении. На рис. 2 графически представлены полученные зависимости относительно σ_{\max} для стальных полос (при ширине полосы $B = 1500$ mm и модуле упругости $E = 21 \cdot 10^4$ МПа).

Для установления связи между параметрами неплоскостности до и после приложения натяжения при упругом растяжении использовали зависимость, представленную в работах [7,8]:

$$\frac{A}{\lambda} = \sqrt{\left(\frac{A_0}{\lambda_0}\right)^2 - \frac{4\sigma_{\max}}{a_B E \pi^2}}, \quad (16)$$

где A , λ – соответственно амплитуда и период неплоскостности после приложения натяжения к полосе ($\lambda = 1000$ mm); A_0 , λ_0 – то же до приложения натяжения к полосе; σ_{\max} определяли в зависимости от вида дефекта по формулам (6), (9), (14), (15).

Если $\lambda_0 = \lambda$, то соотношение (16) упрощается:

$$A = \sqrt{A_0^2 - \frac{4\lambda_0^2 \sigma_{\max}}{a_B E \pi^2}}. \quad (17)$$

С использованием уравнений (6), (9), (13), (14) и (17) установили зависимость параметров волнистости и коробоватости стальной полосы от напря-

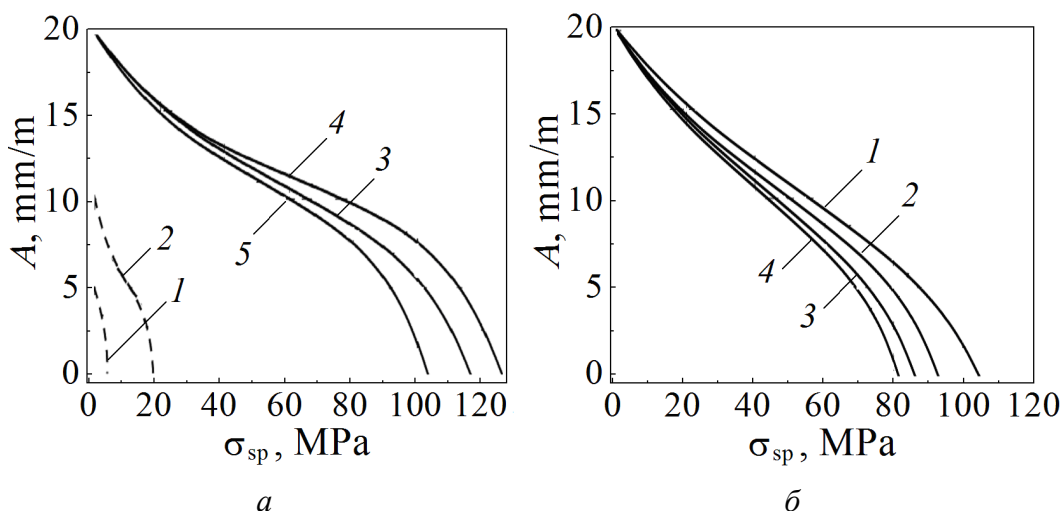


Рис. 3. Зависимость амплитуды несимметричной неплоскостности полос A от напряжения натяжения σ_{sp} при синусоидальном законе распределения σ_x : *a* – для волнистости: – – – $A_{02} = 5$ (кривая 1) и 10 mm/m (2); — A_{01} при $A_{02} = 5$ (кривая 3), 10 (4) и $A_{01} = A_{02} = 20$ mm/m (5); *б* – для коробоватости при $l = 0$ (кривая 1), 100 (2), 200 (3) и 300 mm (4); $B = 1500$ mm

жения натяжения, исходной величины и несимметричности неплоскостности (рис. 3).

Из рис. 2 и 3 следует, что с увеличением натяжения максимальные напряжения натяжения по ширине полосы растут и значительно превышают σ_{sp} , исходная величина неплоскостности уменьшается и при определенном напряжении натяжения ($\sigma_{max} = \Delta\sigma_1$) становится равной нулю по обеим кромкам. При дальнейшем увеличении натяжения ($\sigma_{max} > \Delta\sigma_1$) полоса будет сохранять свое плоское состояние, и в этом случае будут справедливы зависимости, приведенные, например, в работе [6]. Необходимо также учитывать, что зависимости (6), (9) и (13), (14) справедливы при $\Delta\sigma_1 \leq \sigma_{max}$ и $\sigma_{max} < [\sigma_y]$, где $[\sigma_y]$ – предел текучести материала полосы.

Полученные зависимости справедливы и для симметричной неплоскостности. В этом случае при синусоидальном законе распределения σ_x из (6), (9) для симметричной волнистости и коробоватости ($\Delta\sigma_1 = \Delta\sigma_2 = \Delta\sigma$, $l = 0$) найдено:

$$\sigma_{sp} = \frac{\Delta\sigma}{2\pi} \left[\left(\frac{2\sigma_{max}}{\Delta\sigma} - 1 \right) \arccos \left(1 - \frac{2\sigma_{max}}{\Delta\sigma} \right) + 2 \sqrt{\frac{\sigma_{max}}{\Delta\sigma} - \left(\frac{\sigma_{max}}{\Delta\sigma} \right)^2} \right]. \quad (18)$$

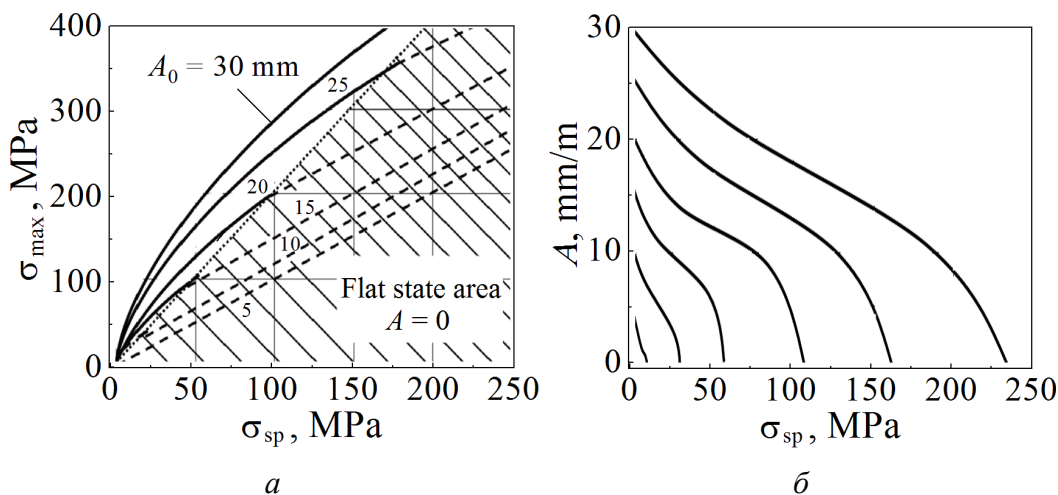


Рис. 4. Зависимости максимальных напряжений натяжения σ_{max} (а) и амплитуды симметричной волнистости A (б) от напряжения натяжения σ_{sp} при синусоидальном законе распределения σ_x : — — по полученной зависимости (18); - - - - по данным работы [7]

Зависимость (18) получена с использованием разработанного в [8] алгоритма и симметричного закона распределения σ_x , что подтверждает правильность найденных зависимостей для несимметричной и симметричной неплоскостности.

Зависимости максимальных напряжений натяжения и параметров симметричной неплоскостности (для синусоидального закона распределения σ_x)

при упругом растяжении волнистых полос представлены на рис. 4. Сплошными линиями показана зависимость, полученная с использованием уравнения (18), штриховыми – с использованием уравнений, приведенных в работе [7], выведенных для случая распределения напряжений натяжения по всей ширине полосы (с полностью скрытым дефектом).

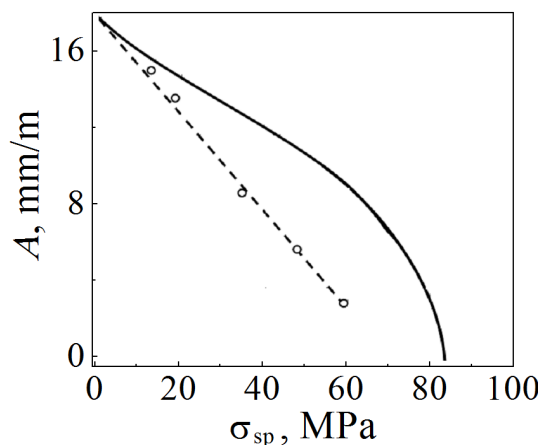


Рис. 5. Зависимость амплитуды симметричной волнистости A от напряжения натяжения σ_{sp} при синусоидальном законе распределения σ_x : — — по полученной зависимости (18); - - - экспериментальные данные, полученные в работе [6]

Сравнение результатов расчета по зависимостям (17), (18) с экспериментальными данными, полученными на дрессировочном стане 400 Магнитогорского меткомбината с применением метода «муар» [6], показало их хорошую сходимость для синусоидального закона распределения напряжений по ширине полосы (рис. 5).

Выводы

Получены зависимости для расчета максимальных напряжений натяжения и параметров несимметричной волнистости и коробоватости для синусоидального закона распределения напряжений по ширине полосы. Использование этих зависимостей позволит повысить точность контроля параметров неплоскостности при упругом растяжении полос и соответственно более правильно определить режимы их обработки.

Сравнение полученных зависимостей с известными для симметричной неплоскостности подтвердило их применимость для условий упругого растяжения стальных полос.

1. П.П. Полецков, Вестник МГТУ им. Г.И. Носова № 3, 60 (2011).
2. С.М. Бельский, И.П. Мазур, В.И. Дождилов, В.Б. Васильев, Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки **18**, № 1, 17 (2013).
3. X.H. Liu, X. Shi, S.H. Li, J.Y. Xu, G.D. Wang, J. Iron Steel Res. Int. **14**, 22 (2007).
4. T. Yazawa, T. Sasaki, H. Rurukawa, Y. Suyanagi, in: Proc. Int. Steel Rolling Conf., Chiba, Japan (1998), pp. 611–616.
5. А.И. Божков, С.Н. Ивлиев, С.В. Бахтин, С.С. Дегтев, И.И. Шотин, Производство проката № 2, 3 (2015).
6. П.И. Денисов, В.А. Некит, А.Г. Медведев, Известия вузов. Черная металлургия № 3, 62 (1985).

7. Ю.Д. Железнов, Прокатка ровных листов и полос, Металлургия, Москва (1971).
8. В.М. Клименко, В.М. Богатырев, С.В. Закарлюка и др., Известия вузов. Черная металлургия № 10, 54 (1986).
9. А.И. Божков, Известия вузов. Черная металлургия № 8, 44 (1998).
10. С.М. Бельский, И.П. Мазур, С.Н. Лежнев, Е.А. Панин, Формоизменение полосы при тонколистовой прокатке: монография, КГИУ, Темиртау (2016).
11. С.В. Закарлюка, Ю.И. Юрченко, В.Е. Гончаров и др., Моделирование и развитие процессов обработки металлов давлением: междунар. сб. науч. тр., А.Б. Моллер (ред.), Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, Магнитогорск (2018), вып. 24, с. 3–12.
12. A.E. Dixon, W.Y.D. Yuen, Steel Res. Int. **79**, 287 (2008).

E.A. Rudenko, S.V. Zakarlyuka, V.E. Goncharov, Y.I. Yurchenko, S.A. Budakva

ELASTIC TENSION OF NON-FLAT STRIPS UNDER STRESSES OF SINUSOIDAL DISTRIBUTION

Theoretical dependencies are obtained that establish a relationship between the tension stresses and asymmetric non-flatness parameters under elastic stretching of the strips for sinusoidal stress distribution law. In the case of partial concealment of a defect in a stretched strip, these dependencies allow for more accurate calculation of the maximum stresses and non-flatness parameters and, accordingly, for more correctly set processing modes, reduced probability of strip breakage (for example, in continuous units in the course of rolling, annealing, galvanizing, training, etc.).

Keywords: strip, waviness, corrugation, asymmetric non-flatness parameters, tension stresses, sinusoidal law of stresses in width, elastic stretching

Fig. 1. Diagrams of the distribution of tension stresses across the strip with asymmetric waviness (I) and with asymmetric corrugation (II) for the sinusoidal law of distribution σ_x : I – at $\sigma_{\max} < \Delta\sigma_2$ (a) and at $\sigma_{\max} > \Delta\sigma_2$ (b); II – at $\sigma_{\max} < \Delta\sigma_1 - \Delta\sigma_2$ (a) and at $\sigma_{\max} > \Delta\sigma_1 - \Delta\sigma_2$ (b)

Fig. 2. The dependence of the maximum tension stresses σ_{\max} on the tension stress of the strip with asymmetric non-flatness under elastic tension σ_{sp} for the sinusoidal law of distribution σ_x : a – for waviness: $A_{01} = 20$ mm/m, $A_{02} = 5$ (curve 1), 10 (2) and 20 mm/m (3); b – for corrugation: $l = 0$ (curve 1), 100 (2), 200 (3) and 300 mm (4); $B = 1500$ mm, $E = 21 \cdot 10^4$ MPa

Fig. 3. The dependence of the amplitude of the asymmetric non-flatness of the strips A on the tension stress σ_{sp} with the sinusoidal law of distribution σ_x : a – for waviness: — — — — $A_{02} = 5$ (curve 1) and 10 mm/m (2); — — — — A_{01} at $A_{02} = 5$ (curve 3), 10 (4) and $A_{01} = A_{02} = 20$ mm/m (5); b – for corrugation at $l = 0$ (curve 1), 100 (2), 200 (3) and 300 mm (4); $B = 1500$ mm

Fig. 4. The dependences of the maximum tension stresses σ_{\max} (a) and amplitude of the symmetric waviness A (b) on the tension stress σ_{sp} for the sinusoidal law of distribution σ_x : — — — — according to the obtained dependence (18); — — — — according to [7]

Fig. 5. The dependence of the amplitude of the symmetric waviness A on the tension stress σ_{sp} with the sinusoidal law of distribution σ_x : — — — — according to the obtained dependence (18); — — — — experimental data according to [6]

PACS: 61.43.Gt, 61.05.cr, 61.50.ks, 81.30.Hd

В.Ф. Дроботько¹, Л.П. Мясникова², В.А. Марихин²,
Н.Е. Письменова¹, С.А. Терехов¹, А.П. Борзенко¹

IN SITU ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ В НАСЦЕНТНОМ ПОРОШКЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

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

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

Статья поступила в редакцию 19 января 2020 года

Проведены экспериментальные измерения in situ высокотемпературной большеугловой рентгеновской дифракции (WAXD) таблетки сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) IVA-6 в температурной области, изменяющейся от комнатной температуры до 137°C для изучения воздействия температуры на фазу, размер кристаллитов и постоянных решетки полиэтилена. Расчетные размеры элементарной ячейки a и b орторомбических кристаллов при комнатной температуре составляют соответственно 0.734 ± 0.004 и 0.489 ± 0.004 нм. Размеры кристаллитов, перпендикулярные к орторомбическим плоскостям отражения (110) и (200), при $T = 20^\circ\text{C}$ равны соответственно 11.78 и 10 нм. С увеличением температуры до 100°C коэффициент теплового расширения α для параметра a ($\alpha_a = (2.851 \pm 0.147) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) намного больше, чем для параметра b ($\alpha_b = (5.375 \pm 1.279) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Однако в области температур $130\text{--}137^\circ\text{C}$ эти величины подрастают и выравниваются: $\alpha_a^h = (3.571 \pm 0.657) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_b^h = (1.737 \pm 0.143) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. При этих температурах обнаружен ряд фазовых изменений: обычное аморфное гало, наблюдаемое при комнатных температурах, распадается на два гало; моноклинная фаза не исчезает полностью при 100°C , а продолжает существовать и при 137°C ($T_{\text{melt}} = 142.5^\circ\text{C}$) в виде пика (200) топо. Наличие моноклинной фазы предотвращает ожидаемое структурное фазовое преобразование из орторомбической в гексагональную форму.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, реакторные порошки, терморентгенограммы, большеугловое рентгеновское рассеяние, размеры кристаллитов, аморфное гало, отжиг

Введение

В последнее время активно разрабатывается способ получения высокопрочных нитей СВМПЭ непосредственно из продуктов синтеза, так называемых реакторных порошков, минуя стадии растворения или расплавления насцентного материала. В этом способе важную роль играет эволюция дефектов как при синтезе, так и при создании высокопрочного материала. По-

этому особое внимание уделяется выяснению специфики строения неупорядоченных (аморфных) областей, возникающих в полимерной массе СВМПЭ, их трансформации и генерации новых дефектов при твердотельном превращении в высокопрочные волокна.

Теоретическому описанию состояния аморфной фазы в полимерах посвящена обзорная работа [1], в которой рассмотрены особенности существования локального порядка в структуре аморфных стеклообразных полимеров. Авторами предложена кластерная модель, в рамках которой многие качественные результаты, относящиеся к структуре полимеров, описываются количественно, что позволяет эту модель использовать для моделирования структуры полимеров при прогнозировании их свойств.

Фазовые переходы в полиэтиленовом волокне изучались в зависимости от температуры. При комнатной температуре волокна СВМПЭ представлены как состоящие из трех фаз – кристаллической, промежуточной и аморфной [2].

Работа [3] является одной из немногих, где уделено внимание состоянию аморфной фазы в порошках СВМПЭ. Авторами высказано мнение, что аморфная фаза содержит области более плотно упакованных молекул, которые упоминаются как промежуточная фаза. При повышенных температурах эта фаза играет роль переходной – сначала между моноклинной и орторомбической фазами, затем (при более высоких температурах) – между орторомбической и аморфной.

В работе [4] представлены некоторые дополнительные данные, поддерживающие гипотезу полуупорядоченных, переходных областей, локализованных в аморфной фазе. Анализ формы и положения аморфного гало был проведен по терморентгенограммам WAXS линейного полиэтилена и этилен-1-октен гомогенных сополимеров с концентрацией сомономеров в пределах 0.8–9.15 mol%. Результаты показали, что в процессе нагревания и частично – плавления имеют место ясные изменения в структуре аморфной фазы этих полимеров.

Температурные изменения в аморфной фазе образцов полиэтилентерефталата изучались в работе [5]. Когда изотропный аморфный полиэтилентерефталат отжигают в течение длительного времени при разных температурах, формируются совсем другие кристаллические структуры. С ростом температуры маленькие несовершенные кристаллы, сформированные при низких температурах, плавятся, а большие принимают правильно построенную кристаллическую форму. Результаты, полученные подгонкой кривых WAXS, показывают наличие в этом полимере двух аморфных гало, которые появляются в углах $2\theta \sim 17.5$ и 24.58° . Было предположено, что второе гало обусловлено наличием паракристаллическости в этом типе материала.

Цель настоящей работы – *in situ* изучение процессов, происходящих при отжиге лабораторного реакторного порошка СВМПЭ при температурах ниже температуры плавления, установление картины сосуществования орторомбической и метастабильной моноклинной фаз, а также получение информации относительно упаковки молекулярных сегментов в неупорядоченных областях по положению и интенсивности аморфного гало.

1. Эксперимент

1.1. Материал

Исследовали реакторный порошок СВМПЭ IVA-6, синтезированный в 2017 г. в Институте высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург, Россия) путем суспензионной полимеризации в толуоле по методике, описанной в [6], с использованием титан-галоидных феноксииминных катализаторов особого строения, активированных метилалюмоксаном. Молекулярная масса реакторного порошка IVA-6 составляла $M_w = 3.1 \cdot 10^6$ g/mol, насыпная плотность $\rho = 0.050$ g/cm³.

1.2. Приготовление образца формованием под давлением

Для приготовления образца из порошка СВМПЭ была изготовлена специальная пресс-форма, содержащая два пуансона (верхний и нижний), плотно подогнанных к внутреннему диаметру 12 mm формовочного узла. Навеску порошка IVA-6 весом 130 mg засыпали в формовочный узел пресс-формы, который устанавливали на пресс для уплотнения порошка в форме таблетки при комнатной температуре. Давление в прессе поднимали до выбранной величины 15 МПа, выдерживали в течение 15 min и сбрасывали открытием клапана на прессе, причем скорости набора и сброса давления были одинаковыми для всех таблеток. В результате получали уплотненные таблетки диаметром 12 mm и толщиной $h = 1$ mm.

1.3. Получение рентгеновских дифрактограмм

Большеугловые рентгеновские дифрактограммы на отражение получали в геометрии Брэгга–Брентано на дифрактометре ДРОН-УМ1 с фильтрованным никелем CuK_α -излучением ($\lambda = 0.154178$ nm), которое генерировали при ускоряющем потенциале 30 kV и токе трубки 20 mA. В дифрактометре на выходе первичного пучка и перед приемной щелью детектора устанавливали щели Соллера с длиной пластинок 10 cm и расстоянием между ними 0.025 cm. Сканирование WAXD выполняли в дискретном режиме в диапазоне углов 2θ от 10 до 31°. Интенсивность дифракции регистрировали с шагом 0.01° и временем экспозиции на каждой точке 5 s. В этом диапазоне находятся самые интенсивные пики.

1.4. Высокотемпературная камера

Для температурных исследований WAXD использовали стандартную камеру УВД-2000 к рентгеновскому дифрактометру типа ДРОН.

Высокотемпературная камера для работы на воздухе состоит главным образом из корпуса цилиндрической формы, внутри которого размещаются нагревательный узел с тепловыми экранами и держатель образца. Наружная поверхность цилиндра имеет лабиринт, запаянный крышками, для охлаждения корпуса проточной водой. В средней части корпуса имеются окна для

прохода прямого и дифрагированного излучений, закрытые вакуумноплотной бериллиевой фольгой.

Нагревательный узел состоит из керамических втулок, в каналах которых уложена спираль из платинородиевой проволоки, верхних и нижних цилиндрических экранов, обеспечивающих возможность косвенного нагрева исследуемого образца до требуемой температуры. Все экраны изготовлены из никеля, за исключением самого нижнего (донного), выполненного из нержавеющей стали. Тепловые экраны и керамические втулки имеют окна для прохода рентгеновского излучения.

Кювета с образцом в виде таблетки крепится на специальном кронштейне держателя образца. Рабочий спай измерительной платинородий-платиновой термопары находится вблизи отражающей поверхности образца.

Высокотемпературную камеру полностью автоматизировали для нагревания с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Температуру в камере поднимали со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{min}$ до каждой выбранной температуры. Температуру поддерживали стабильной в течение всего времени записи рентгенограммы (около 3 h). Затем таблетку образца охлаждали вместе с нагревателем до комнатной температуры. После полного охлаждения записывали дифрактограмму охлажденного образца.

1.5. Метод первичной обработки дифрактограммы

Предварительная обработка кривых WAXD состояла в вычитании фона, обусловленного рядом факторов: поляризационным фактором Лоренца, структурным, температурным, некогерентным и фактором воздушного рассеяния.

Существенную роль в этом процессе играют интерференционные рефлекссы, создаваемые материалом кюветы образца. Для высокотемпературных измерений мы использовали керамическую кювету. На рис. 1 показана дифракционная линия кюветы образца, интегральная интенсивность которой существенно возрастает в области малых углов 2θ . Такое поведение фона обусловлено в основном вкладом поляризационного фактора Лоренца.

На вставке в верхней части рис. 1 приведены θ -зависимости поляризационных факторов Лоренца $L_p(1)$ и $L_p(2)$, вычисленные с помощью формул [7]:

$$L_p(1) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}, \quad (1)$$

$$L_p(2) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta}. \quad (2)$$

Окончательно коррекция дифракционной линии кюветы состояла в вычитании суммарного базового фона подгонкой с помощью алгоритма адаптивных итеративно перевзвешенных штрафных наименьших квадратов (airPLS) [8]. Затем удаляли шум и проводили сглаживание дифрактограмм с помощью адаптивного полиномиального фильтра Савицкого–Голея [9].

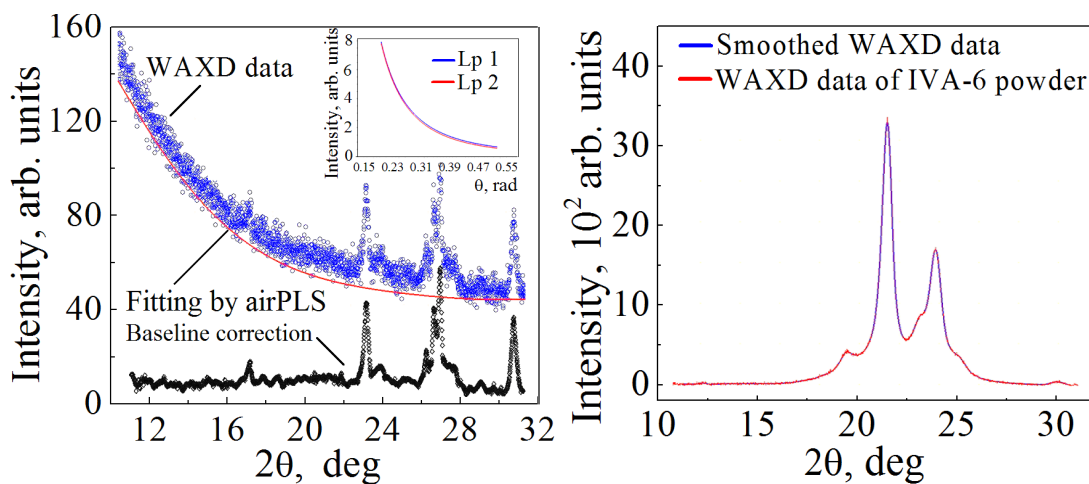


Рис. 1. Коррекция базового фона кюветы образца с помощью программы airPLS. На вставке показана θ -зависимость поляризационных факторов Лоренца

Рис. 2. Кривая WAXD, скорректированная вычитанием фона и факторов рассеяния рентгеновского излучения с помощью программы airPLS и сглаженная адаптивным полиномиальным фильтром, который удаляет шум без изменения формы кривой

Пример типичной рентгенодифракционной кривой в больших углах после вычитания фона и сглаживания шумов представлен на рис. 2. Кривая записана в дискретном режиме при комнатной температуре для компактированной таблетки реакторного порошка IVA-6. В области углов $2\theta = 18\text{--}26^\circ$ наблюдается ряд слабых пиков, перекрывающихся с двумя сильными пиками дифракции.

Экспериментальные данные были разложены на отдельные пики подгонкой профильных функций с помощью программы LIPRAS MATLAB [10]. Использовали профильные симметричные функции Гаусса, Пирсон-VII и псевдо-Фойгта. Подгонку осуществляли, используя алгоритмы Trust-Region-Reflective Least Squares и Левенберга–Марквардта [11]. Качество подгонки и разложения оценивали коэффициентом детерминации R^2 и критерием согласия χ^2 .

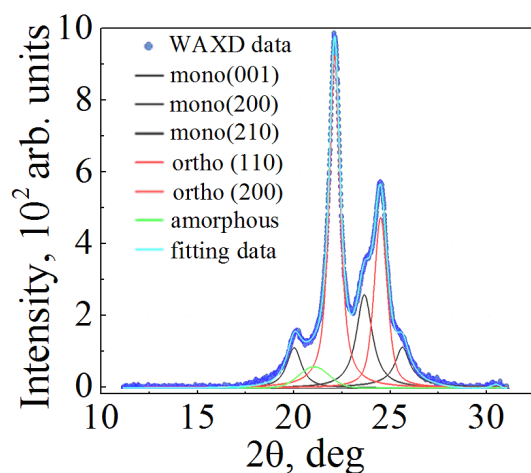


Рис. 3. Разложение экспериментальной кривой WAXD таблетки порошка IVA-6, компактированной при $T = 20^\circ\text{C}$, давлении $P = 15\text{ МПа}$ в течение 15 min на кристаллические пики и аморфное гало ($2\theta_{\text{halo}} = 20.75^\circ$)

Типичное разложение перекрывающихся пиков дифракционной кривой показано на рис. 3 для таблетки из реакторного порошка IVA-6, уплотненной при комнатной температуре под давлением 15 МПа в течение 15 min. В дифрактограмме присутствуют два интенсивных орторомбических пика: 110 ortho при $2\theta = 21.84^\circ$ и 200 ortho при $2\theta = 24.27^\circ$, а также три менее интенсивных пика моноклинной фазы: 001 моно при $2\theta = 19.70^\circ$, 200 моно при $2\theta = 23.41^\circ$ и -201 моно при $2\theta = 25.42^\circ$.

Расчеты содержания орторомбической и моноклинной фаз проводили с помощью пакета программ MATLAB. Размеры орторомбических кристаллитов D_{110} и D_{200} в направлениях, перпендикулярных кристаллографическим плоскостям (110) и (200) соответственно, оценивали по методу Шеррера.

Используя формулу d -расстояния орторомбической решетки для пиков 110 ortho и 200 ortho, боковые размеры a и b элементарной ячейки можно вычислить как [12]:

$$a = 2d_{200}, \quad (3)$$

$$b = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{(d_{110})^2} - \frac{1}{(d_{200})^2}}}. \quad (4)$$

Вычисленные размеры элементарной ячейки для реакторного порошка IVA-6 составляют: $a = 0.734 \pm 0.004$ nm и $b = 0.489 \pm 0.004$ nm.

Эти средние размеры элементарной ячейки совпадают со значениями для волокон СВМПЭ, приведенными в [13], и являются немного меньшими, чем для различных кристаллов полиэтилена, выращенных из раствора и расплава [14], что указывает на более плотную упаковку цепей в элементарных ячейках в приготовленной таблетке СВМПЭ IVA-6.

2. Результаты и обсуждение

In situ спектры высокотемпературной рентгеновской дифракции, измеренные для компактированных таблеток реакторного порошка IVA-6 в диапазоне температур от 20 до 137°C при нагревании на воздухе, показаны на рис. 4.

Форма дифракционной кривой WAXD, полученной при комнатной температуре (см. рис. 3), существенно изменяется с ростом температуры. Видимые рефлексы рассеяния на кристаллах моноклинной фазы уменьшаются и начинают исчезать при температуре 80°C, а основные орторомбические пики 110 и 200 с ростом температуры сдвигаются в область меньших 2θ -углов. В области температур выше $T = 130^\circ\text{C}$ начинает быстро возрастать вклад рассеяния от неупорядоченной (аморфной) фазы (левое крыло дифракционной кривой), а интенсивности орторомбических пиков резко уменьшаются. По-видимому, начинается процесс плавления сначала мелких, а затем и крупных кристаллитов.

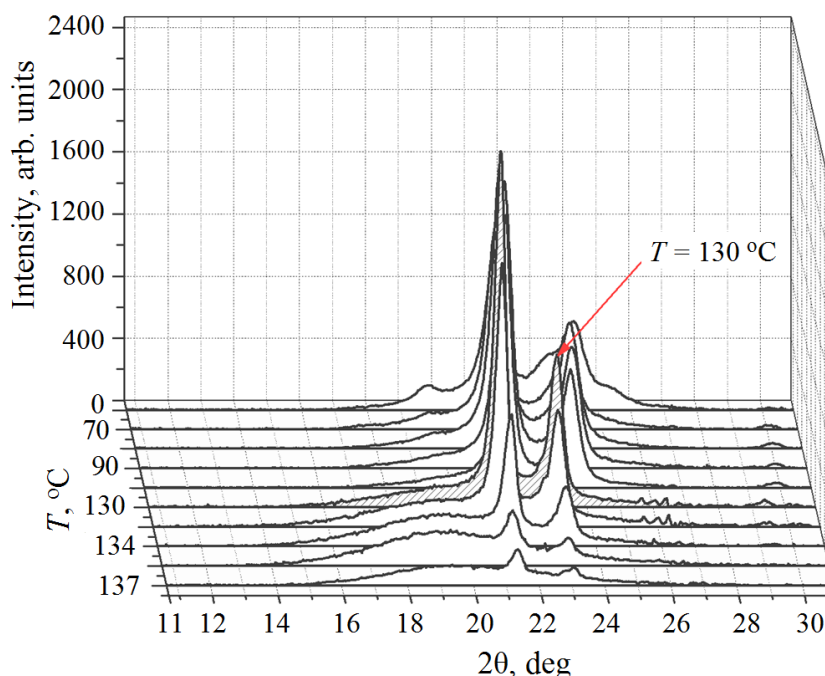


Рис. 4. *In situ* спектры WAXD компактированной таблетки порошка СВМРЭ IVA-6 как функция увеличения температуры от 20 до 137°C. Стрелкой показано начало существенного роста неупорядоченной (аморфной) фазы

Изменения размеров элементарной ячейки a и b с ростом температуры показаны на рис. 5. Наблюдаются две области температур, в которых коэффициенты теплового расширения существенно различаются. Это область выше комнатной температуры до 100°C и область температур 130–137°C, предшествующая температуре плавления $T_{\text{melt}} = 142.5^\circ\text{C}$. В первой области температур элементарная ячейка в направлении a имеет намного больший коэффициент теплового расширения, чем в направлении b , где величина b остается практически постоянной. Коэффициент теплового расширения α является относительным приращением a_j размера элементарной ячейки с температурой в пределах указанного диапазона температур:

$$\alpha = \frac{\Delta a_j}{a_j \Delta T}. \quad (5)$$

В области температур 20–100°C коэффициенты теплового расширения вдоль двух осей орторомбического кристалла a и b различаются по величине на два порядка: $\alpha_a = (2.851 \pm 0.147) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = (5.375 \pm 1.279) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В области высоких температур эти коэффициенты для данных направлений подрастают и выравниваются: $\alpha_a^h = (3.571 \pm 0.657) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b^h = (1.737 \pm 0.143) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Температурная зависимость размеров элементарной ячейки, показанная на рис. 5, в области $T = 20\text{--}100^\circ\text{C}$ хорошо согласуется с измеренной в ориентированном орторомбическом полиэтилене [15].

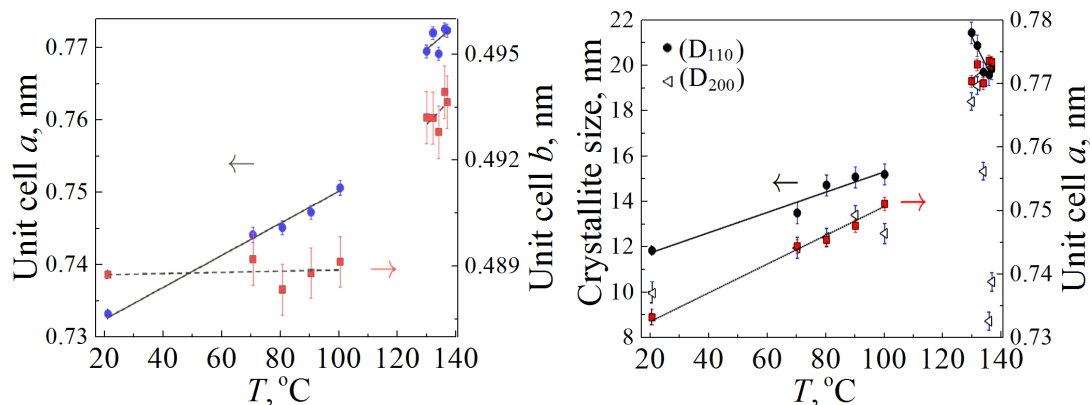


Рис. 5. Боковые размеры орторомбической решетки при тепловом расширении таблетки СВМПЭ IVA-6

Рис. 6. Изменение поперечных размеров кристаллитов и параметра решетки a с ростом температуры образца IVA-6

Параметр решетки a и размеры кристаллитов D_{110} и D_{200} в направлениях, перпендикулярных кристаллографическим плоскостям отражения (110), (200) соответственно, как функции температуры показаны на рис. 6. В области температур до 100°C было замечено непрерывное увеличение поперечных размеров кристаллитов с ростом параметра решетки. Обнаружено, что размеры D_{110} и D_{200} составили соответственно ~ 11.78 и 10 nm при $T = 20^\circ\text{C}$, которые увеличились до 15.16 и 13.36 nm (или на 28.7 и 34.3%), когда образец был нагрет до $T = 100^\circ\text{C}$. Увеличение поперечных размеров кристаллитов связано с длительным процессом отжига каждого образца при указанной температуре и продолжительностью записи термической дифрактограммы в течение 3 h.

В области высоких температур, близких к температуре плавления, размеры кристаллита D_{110} начинают уменьшаться из-за начала его плавления, и это особенно видно на примере кристаллита D_{200} , размеры которого при $T = 136\text{--}137^\circ\text{C}$ резко уменьшаются до $8.65\text{--}10.39$ nm.

Как мы уже говорили выше, термическое изменение дифракционной картины проявляется в смещении максимумов кристаллических пиков и аморфного гало в сторону меньших 2θ -углов. Такие смещения пиков связаны в основном с ростом размеров решетки кристаллов. На рис. 7 хорошо видно, что угловое смещение максимума орторомбического пика 200 от $2\theta = 24.27^\circ$ (при $T = 20^\circ\text{C}$) до $2\theta = 23.63^\circ$ с ростом температуры до 100°C полностью обусловлено ростом размера a элементарной ячейки. В области высоких температур, близких к температуре плавления, ясной картины не наблюдается, но и здесь, по-видимому, сохраняется эта тенденция.

Поскольку термическое изменение структурных параметров обусловлено межмолекулярным рассеиванием от взаимодействий Ван-дер-Ваальса, то уменьшение угла рассеивания с ростом температуры связано с увеличением межмолекулярных интервалов, что, в свою очередь, приводит к уменьшению плотности.

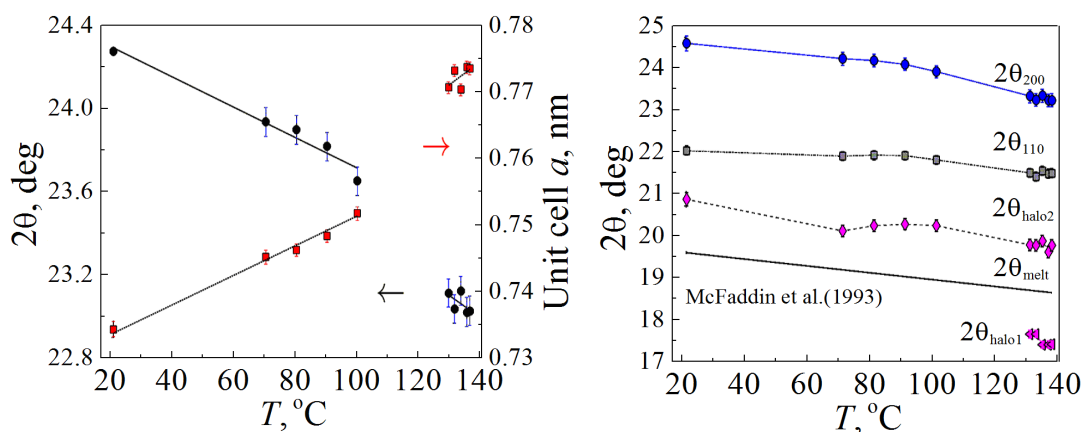


Рис. 7. Угловое смещение положения максимума 200 ortho 2θ и изменение параметра a орторомбической решетки при терморентгенографии таблетки СВМПЭ IVA-6

Рис. 8. Угловое смещение 2θ максимумов кристаллических орторомбических пиков 110 и 200 ($2\theta_{110}$ и $2\theta_{200}$ соответственно) и аморфных гало ($2\theta_{\text{halo}2}$ и $2\theta_{\text{halo}1}$) как функция температуры. Для сравнения приведена линейная температурная зависимость для аморфной жидкости [16]

Полная картина температурных смещений дифракционных максимумов для образца IVA-6 показана на рис. 8. Максимум пика 110 ortho $2\theta = 21.84^\circ$ при $T = 20^\circ\text{C}$ смещается на меньшую величину $\Delta 2\theta = 0.2^\circ$ при нагреве до 100°C , чем аналогичное смещение $\Delta 2\theta = 0.64^\circ$ для пика 200 ortho, что обусловлено большим расстоянием между кристаллографическими плоскостями 110 ($d_{110} = 0.41\text{ nm}$) и 200 ($d_{200} = 0.37\text{ nm}$).

Здесь следует уделить внимание неупорядоченной (аморфной) фазе. При комнатной температуре 20°C положение максимума гало $2\theta_{\text{halo}} = 20.75^\circ$. Данное значение больше величины $2\theta_{\text{melt}} = 19.4\text{--}19.7^\circ$, которая приводится в статьях. Это предполагает наличие в твердом состоянии полимера областей с более плотно упакованными молекулами, но не образующих областей с трехмерным порядком [3,16,17].

При комнатной температуре аморфное гало скрыто перекрывающимися кристаллическими пиками дифракционной кривой (см. рис. 3), и только в области температур выше $90\text{--}100^\circ\text{C}$ максимум гало начинает проявляться на кривой. Количество аморфной фракции резко возрастает при температурах, близких к температуре плавления. При разложении таких дифракционных кривых обычно используют профильную симметричную функцию Гаусса. Если полагать, что неупорядоченные области могут образовываться сегментами молекул с разным конформационным составом (проходными изогнутыми молекулами, проходными натянутыми молекулами, нерегулярными складками и концами молекул), то для достоверной подгонки аморфного гало необходимо подбирать определенное количество профильных функций Гаусса. Так, для образцов этиленовых сополимеров, содержащих 4.2 mol%

1-бутена, авторы работы [16] для подгонки аморфного гало использовали две профильные функции Гаусса, а в металлоценовых этилен-октеновых сополимерах поочередно применяли одно-, двух- и трехгауссовую подгонку [17].

На рис. 9 представлены разложения нашей дифракционной кривой, полученной при $T = 137^\circ\text{C}$, на аморфные гало и кристаллические пики. На рис. 9,а показан результат подгонки аморфного гало одной симметричной профильной гауссовой функцией. Положение аморфного максимума обнаружено при $2\theta_{\text{halo}} = 19.32^\circ$. Метод наименьших квадратов Trust-Region-Reflective свидетельствует о том, что использование только одной профильной функции Гаусса не позволяет точно описать экспериментальную кривую (на рисунке это показано стрелками). Чтобы избежать этих недостатков, мы для подгонки аморфного гало использовали две профильные гауссовы функции. Результат показан на рис. 9,б: коэффициент детерминации $R^2 = 0.96371$, критерий согласия $\chi^2 = 1.52395$. Двухгауссовая подгонка привела к двум аморфным гало: в первом гало положение максимума достигается в малых углах $2\theta_{\text{halo1}} = 17.48^\circ$ углах, а во втором – в больших углах $2\theta_{\text{halo2}} = 19.71^\circ$.

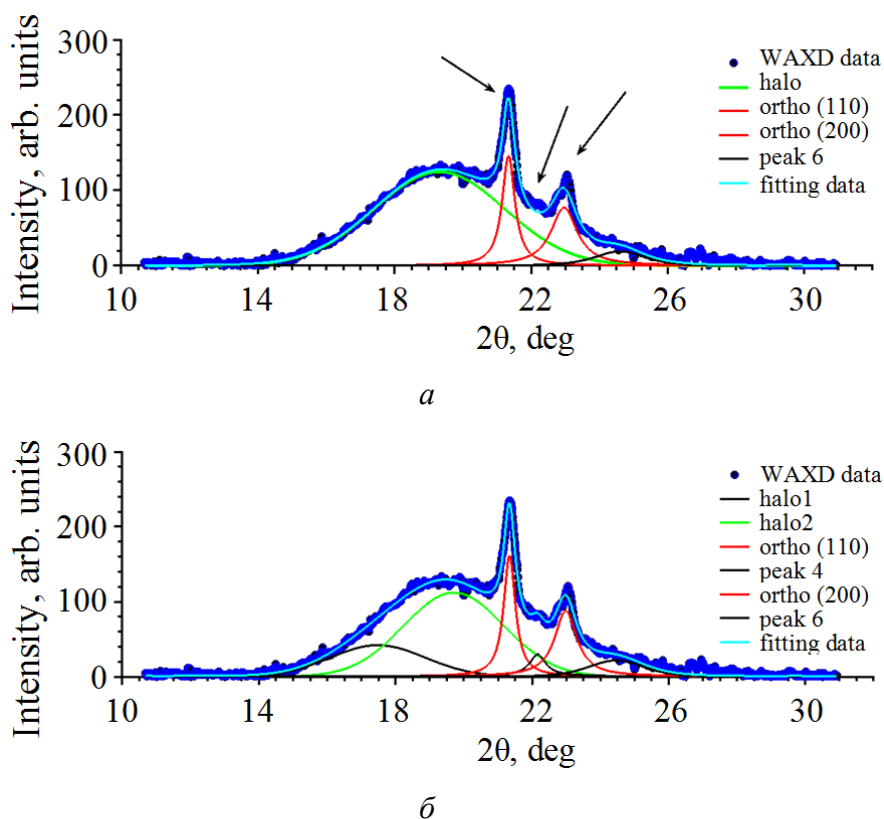


Рис. 9. Подгонка терморентгенограммы образца IVA-6, наблюдаемой при $T = 137^\circ\text{C}$: а – одногауссовая профильная подгонка аморфного гало, стрелками указаны несовершенства подгонки; б – двухгауссовая профильная подгонка; коэффициент детерминации $R^2 = 0.9637$, критерий согласия $\chi^2 = 1.5240$

Проверка разложения во всем температурном диапазоне 20–137°C показала, что первое гало появляется только при температурах 130°C и выше в области углов 2θ , где раньше располагался пик моноклинной фазы 001 моно, исчезающий с повышением температуры при $T = 80^\circ\text{C}$. При $T = 130^\circ\text{C}$ положение максимума первого гало $2\theta_{\text{halo1}} = 17.71^\circ$. Второе гало $2\theta_{\text{halo2}}$ относится к аморфной фазе, обычно наблюдаемой при комнатной температуре. Угловое смещение максимумов этих аморфных гало с ростом температуры показано в нижней части рис. 8. Можно предположить, что температурное смещение гало $2\theta_{\text{halo1}}$ обусловлено увеличением свернутых молекулярных сегментов, свободных петель и др. На рис. 8 приведена из [16] линейная зависимость, экстраполированная к значениям 2θ , полученным при комнатной температуре. Как видно, эта линия проходит посередине между нашими двумя гало: $2\theta_{\text{melt}} = 18.65^\circ$ при $T = 137^\circ\text{C}$. Однако эта линия ближе для этиленовых сополимеров с бутеновой добавкой, чем для полиэтиленов, но все же показывает аморфный тренд углового смещения.

Соотношение между площадями гало 1 и гало 2 при температурах 130–137°C колеблется вокруг среднего значения $A_{\text{halo1}}/A_{\text{halo2}} = 54.6\%$, т.е. площадь гало 1 почти в два раза меньше площади гало 2, и с температурой они растут приблизительно с одинаковой скоростью.

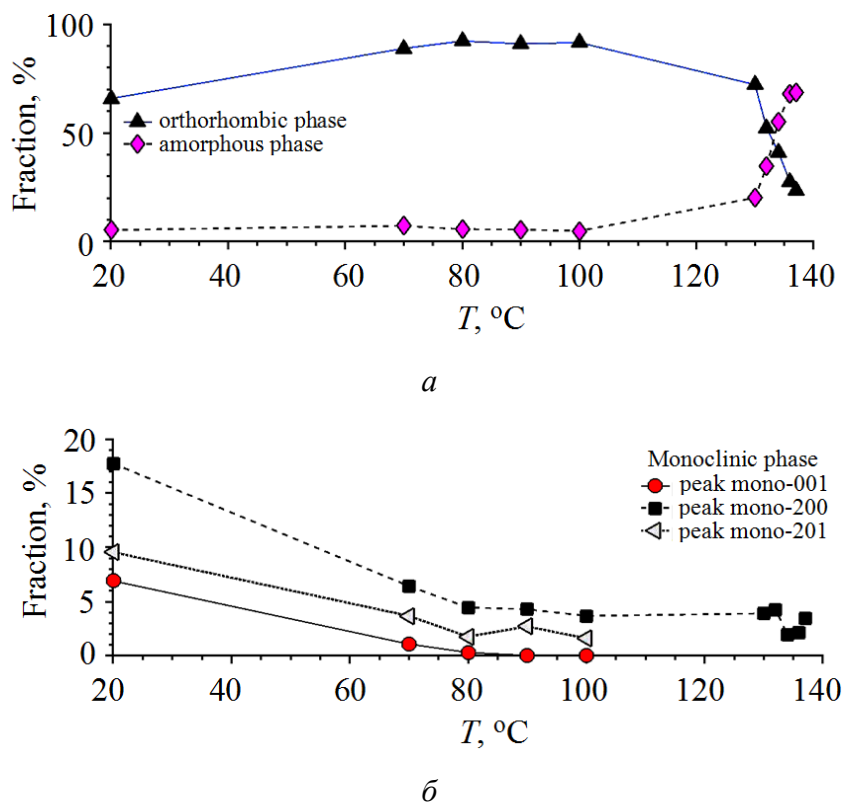


Рис. 10. Температурная зависимость процентного содержания различных фаз в образце: *a* – переход орторомбической фазы в аморфную при высоких температурах; *б* – изменение моноклинной фракции с ростом температуры

В двухгауссовой подгонке аморфного гало на рис. 9,б появляется peak4, который, по-видимому, можно отнести к наиболее интенсивному рефлексу 200 моноклинной фазы. Отслеживание этого peak4 во всем диапазоне исследуемых температур показало, что наблюдаемый при температурах, близких к температуре плавления, он действительно является пиком 200 моно. На рис. 10,б показано температурное содержание моноклинной фазы в образце СВМПЭ IVA-6. Моноклинный пик 001 моно исчезает при температурах 85–90°C, пик – 201 моно существенно уменьшается. Пик 200 моно, который при всех температурах замаскирован двумя интенсивными орторомбическими пиками, при подгонке дифракционной кривой отдельными профильными функциями является самым интенсивным из трех моноклинных пиков, присутствует практически без изменения своей формы и при $T = 137^\circ\text{C}$. По нашему мнению, процесс температурного отжига моноклинной фазы все еще требует дальнейших исследований. Действительно, с повышением температуры до 100°C моноклинная фаза начинает превращаться в орторомбическую фазу, что видно из рис. 10,а. При этом содержание аморфной фазы остается практически без изменения. При дальнейшем увеличении температуры орторомбическая фаза полностью превращается в аморфную.

Большое различие между коэффициентами теплового расширения вдоль двух осей орторомбического кристалла a и b (a больше b на два порядка) способствует тепловому преобразованию от кристаллов орторомбического вида к гексагональному [18,19]. Однако мы не наблюдаем такое фазовое превращение. Основная причина состоит в наличии моноклинных кристаллов, которые предотвращают преобразование орторомбических кристаллов к гексагональным. Длительный процесс отжига во время сканирования терморентгенограммы до 3 h при каждом повышении температуры также препятствует твердотельному превращению орторомбической фазы в гексагональную.

Заключение

1. Обнаружено, что при температурах, близких к температуре плавления СВМПЭ, обычное аморфное гало, наблюдаемое при комнатных температурах, распадается на два гало, соответствующих предположительно различной упаковке молекулярных сегментов в неупорядоченной области полимера. При этих температурах возможно сосуществование неупорядоченных областей с различным конформационным набором: области с преимущественным существованием свободных петель, нерегулярных складок, проходных молекул с конформационными дефектами типа 2g-кинк, которые дают рассеяние в области меньших углов (гало 1), и преимущественным наличием распрямленных сегментов проходных молекул, которые дают рассеяние при больших углах (гало 2).

2. Величина положения максимума аморфного гало 2 во всем исследуемом температурном диапазоне значительно выше, а гало 1 значительно ниже, чем ожидаемая величина для аморфной жидкости.

3. Экспериментальные измерения высокотемпературных WAXD обсуждаются в терминах фазовых превращений. Показано, что моноклинная фаза

при отжиге исследуемых образцов не исчезает полностью при 100°C [20], а продолжает существовать и при 137°C ($T_{\text{melt}} = 142.5^\circ\text{C}$) в виде пика 200 моно. Несмотря на существенное различие коэффициентов теплового расширения параметров a и b орторомбической элементарной ячейки, приводящее к образованию гексагональной фазы в области предплавления, наличие моноклинной фазы в исследуемом образце предотвращает этот фазовый переход.

1. Г.В. Козлов, В.У. Новиков, УФН **171**, 717 (2001).
2. Y. Fu, W. Chen, M. Pyda, D. Londono, B. Annis, A. Boller, A. Habenschuss, J. Cheng, B. Wunderlich, J. Macromol. Sci. **B35**, 37 (1996).
3. Y.L. Joo, O.H. Han, H.-K. Lee, J.K. Song, Polymer **41**, 1355 (2000).
4. M. Rabiej, S. Rabiej, FIBRES TEXT EAST EUR **13**, No. 5 (53), 75 (2005).
5. L. Sirelli, R.A. Pereira, C.A. Perez, M.L. Dias, J. Macromol. Sci. **B45**, 343 (2006).
6. A.N. Ozerin, S.S. Ivanchev, S.N. Chvalun, V.A. Aulov, N.I. Ivancheva, N.F. Bakeev, Polym. Sci. **A54**, 950 (2012).
7. W. Yinghua, J. Appl. Cryst. **20**, 258 (1987).
8. Z.-M. Zhang, S. Chen, Y.-Z. Liang, Analyst **135**, 1138 (2010).
9. Jianwen Luo (2019). Adaptive-Degree Polynomial Filter (Savitzky-Golay Filter), <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/6121-adaptive-degree-polynomial-filter-savitzky-golay-filter>, MATLAB Central File Exchange.
10. G. Esteves, K. Ramos, C.M. Fancher, J.L. Jones, LIPRAS: Line-profile Analysis Software (2017); DOI: 10.13140/RG.2.2.29970.25282/3.
11. <https://www.mathworks.com/help/optim/ug/least-squares-model-fitting-algorithms.html>.
12. Powder Diffraction. Theory and Practice, R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge (Eds.), Royal Society of Chemistry, Great Britain (2008).
13. You-Lo Hsieh, Xiao-Ping Hu, J. Polym. Sci. **B35**, 623 (1997).
14. G.T. Davis, R.K. Eby, G.M. Martin, J. Appl. Phys. **39**, 4973 (1968); DOI: 10.1063/1.1655895.
15. L.E. Govaert, B. Brown, P. Smith, Macromolecules **25**, 3480 (1992); DOI: 10.1021/ma00039a027.
16. D.C. Mcfaddin, K.E. Russell, G. Wu, R.D. Heyding, J. Polym. Sci. **B31**, 175 (1993).
17. K. Monar, A. Habenschuss, J. Polym. Sci. **B37**, 3401 (1999).
18. Y.-L. Hsieh, J. Ju, J. Appl. Polym. Sci. **53**, 347 (1994).
19. A. Kaji, Y. Ohta, H. Yasuda, M. Murano, Polym. J. **22**, 455 (1990); DOI: 10.1295/polymj.22.455.
20. D.E. Yakusheva, T.E. Oshchepkova, R.M. Yakushev, V.N. Strel'nikov, Russ. J. Appl. Chem. **83**, 1403 (2010).

V.F. Drobotko, L.P. Myasnikova, V.A. Marikhin,
N.E. Pis'menova, S.A. Terekhov, A.P. Borzenko

IN SITU STUDY OF HIGH TEMPERATURE X-RAY DIFFRACTION OF NASCENT ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE POWDER

Experimental *in situ* studies of high-temperature wide-angular X-ray diffraction (WAXD) of a premold of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) IVA-6 have been carried out in the temperature range from the room to 137°C in order to find the temperature effect on the phase, crystallite size and lattice constants of polyethylene. The calcu-

lated parameters of a unit cell of orthorhombic crystals at room temperature a and b are 0.734 ± 0.004 and 0.489 ± 0.004 nm, respectively. The size of the crystallites normal to the orthorhombic reflection planes (110) and (200) at $T = 20^\circ\text{C}$ are 11.78 and 10 nm, respectively. At the temperature increased up to 100°C , the coefficient of thermal expansion α for a ($\alpha_a = (2.851 \pm 0.147) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) is much higher of that for b ($\alpha_b = (5.375 \pm 1.279) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). In the temperature range of $130\text{--}137^\circ\text{C}$ these values become higher and closer: $\alpha_a^h = (3.571 \pm 0.657) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ and $\alpha_b^h = (1.737 \pm 0.143) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. A number of phase transformations is found here: conventional amorphous halo registered at room temperatures is decomposed into two halos; monoclinic phase does not vanish totally at 100°C but exists even at 137°C ($T_{\text{melt}} = 142.5^\circ\text{C}$) in the form of a peak (200). The presence of a monoclinic phase prevents expected structural phase transition from orthorhombic to hexagonal shape.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene, reactor powders, high temperature X-ray diffraction, wide-angle X-ray scattering, crystallite sizes, amorphous halo, annealing

Fig. 1. Correction of the background of the sample cuvette by airPLS package. In the inset: θ -dependence of Lorentz polarization factors

Fig. 2. WAXD curve corrected by subtraction of the background and the scattering factors of X-rays by airPLS and smoothed by adaptive polynomial filter that eliminates the noise without a curve shape distortion

Fig. 3. Expansion of the experimental WAXD curve of the IVA-6 powder premold, compacted at $T = 20^\circ\text{C}$, $P = 15$ MPa for 15 min by crystal peaks and an amorphous halo ($2\theta_{\text{halo}} = 20.75^\circ$)

Fig. 4. *In situ* WAXD spectra of a compacted premold of UHMWPE IVA-6 as a function of temperature rising from 20 to 137°C . The arrow marks the start of a substantial increase in disordered (amorphous) phase

Fig. 5. Side sizes of the orthorhombic lattice under thermal expansion of the premold of UHMWPE IVA-6

Fig. 6. Temperature dependence of the transversal crystallite size and lattice parameter a for IVA-6

Fig. 7. Angular shift of the maximum 200 ortho 2θ and a change in parameter a of the orthorhombic lattice at thermal X-ray analysis of the premold of UHMWPE IVA-6

Fig. 8. Temperature dependence of the angular shift of 2θ maxima of orthorhombic crystal peaks 110 ($2\theta_{110}$ and $2\theta_{200}$, respectively) and amorphous halos ($2\theta_{\text{halo2}}$ and $2\theta_{\text{halo1}}$). Linear temperature dependence for an amorphous liquid is presented for comparison [16]

Fig. 9. Fitting of thermal X-ray pattern of IVA-6 registered at $T = 137^\circ\text{C}$: a – single-Gaussian profile fitting of an amorphous halo, imperfections of the fitting are marked by arrows; b – double-Gaussian profile fitting; determination coefficient is $R^2 = 0.9637$, goodness of fit is $\chi^2 = 1.5240$

Fig. 10. Temperature dependence of the percentage of different phases in the sample: a – transition from the orthorhombic phase to the amorphous one at high temperatures; b – temperature-dependent transformation of the monoclinic fraction

PACS: 62.20. F, 91.10. Kg

Ю.А. Петренко¹, Я.В. Шажко¹, Г.И. Соловьев², А.Л. Касьяненко²

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОРОД ПОЧВЫ ВЫРАБОТКИ ГЛУБОКИХ ШАХТ ПРИ НАЛИЧИИ В ЕЕ ТЕКСТУРЕ ПРОЧНОГО СЛОЯ

¹Институт физики горных процессов, Донецк

²Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 20 февраля 2020 года

В лабораторных условиях на эквивалентных материалах выполнено моделирование особенностей процесса деформирования пород почвы выработки при наличии в ее текстуре прочного слоя. Оценены физико-механические свойства почвенного слоя. Установлено, что деформирование пород почвы с прочным слоем осуществляется в два этапа: на 1-м происходит складкообразование слоев только над прочным слоем, на 2-м – изгиб и разлом прочного слоя и увеличение смещений пород почвы. При наличии в почве выработки шириной B слоя прочных пород толщиной $0.1B$ наибольший положительный эффект от него достигается, если располагать выработку относительно вмещающих пород таким образом, чтобы прочный слой залегал как можно дальше от контура почвы, но не более $0.5B$. При толщине слоя $0.3B$ необходимо, чтобы прочный слой залегал как можно ближе к контуру почвы выработки.

Ключевые слова: горная выработка, породы почвы, прочный слой, эквивалентные материалы, критерий подобия, упорно-лежневая крепь усиления

Анализ отечественных и зарубежных исследований [1–5] по обеспечению устойчивости выемочных выработок свидетельствует, что недостаточное внимание уделялось вопросу степени влияния текстуры пород на процесс деформирования почвы. При наличии в текстуре почвы прочного слоя пород их разрушение происходит в результате формирования породной складки с образованием крупных породных блоков [3,4]. В таких условиях производить механизированную поддирку затруднительно, а зачастую и невозможно. При этом прочность пород должна составлять не более 60 МПа. В случае превышения этого предела для поддирки почвы необходимо применять буровзрывные работы, что повышает энергозатраты на разрушение пород и снижает темпы работ более чем в 5 раз [5]. Кроме того, не рассматривался вопрос использования несущей способности прочного слоя в почве выработки для повышения ее устойчивости.

Цель данного исследования – установить особенности процесса деформирования пород почвы выработки при наличии в ее текстуре прочного слоя и обосновать способ обеспечения устойчивости почвы.

Испытания проводили на моделях из эквивалентных материалов с использованием плоского стенда с внутренними рабочими размерами $76 \times 58 \times 16$ см, обеспечивающими соблюдение граничных условий при выбранном масштабе моделирования 1:50.

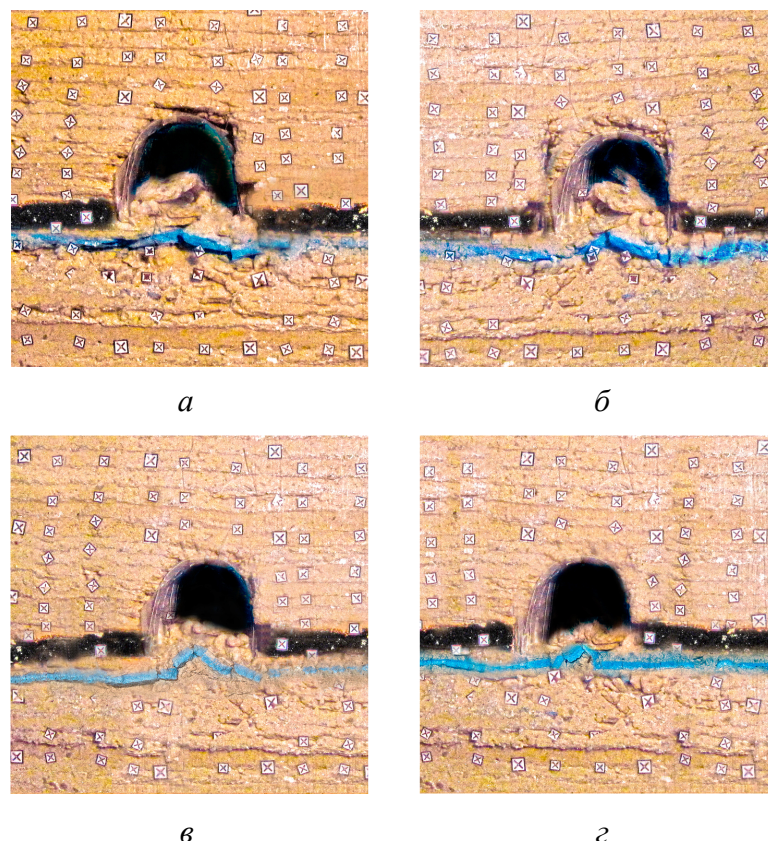


Рис. 1. Состояние почвы выработки на момент окончания моделирования с различными параметрами прочного слоя: *a* – $\sigma_c = 80$ МПа, $m_{str} = 0.1B$, $h_{str} = 0.1B$; *б* – $\sigma_c = 80$ МПа, $m_{str} = 0.3B$, $h_{str} = 0.3B$; *в* – $\sigma_c = 120$ МПа, $m_{str} = 0.1B$, $h_{str} = 0.3B$; *г* – $\sigma_c = 120$ МПа, $m_{str} = 0.3B$, $h_{str} = 0.1B$

Процессы деформирования моделируемого породного массива изучали в пластовой выработке шириной B , содержащей прочный слой в почве, с проведением мероприятий по обеспечению устойчивости почвы выработки и без них. Всего было отработано 15 моделей (их состояние на момент окончания испытаний представлено на рис. 1). В первой моделировали почву пласта выработки без прочного слоя, остальные 12 моделей отработывали для аналогичных условий, но с наличием прочного слоя различных толщины m_{str} , прочности σ_c и глубины залегания от контура почвы выработки h_{str} . Затем отработывали еще 2 модели с проведением мероприятий по обеспечению устойчивости почвы выработки. За прочный принимали слой пород, прочность которого на 50% и более превышает прочность слоев остальных вмещающих пород.

С помощью пневматических баллонов в модели создавали двухосное напряженное состояние при вертикальной и горизонтальной нагрузках, при-

рост которых синхронно изменяли. Соотношение между этими нагрузками составляло 0.5.

По мере нагружения модели проводили измерения величин смещения контура почвы выработки методом фотофиксации. Для обработки результатов измерений использовали графический редактор Photoshop.

Влияние прочного слоя и его параметров на смещения контура почвы выработки оценивали с помощью безразмерного коэффициента

$$k_U = \frac{U_0 - U_{\text{str}}}{U_0}, \quad (1)$$

где U_0 , U_{str} – смещения пород почвы соответственно в отсутствие и при наличии прочного слоя, м.

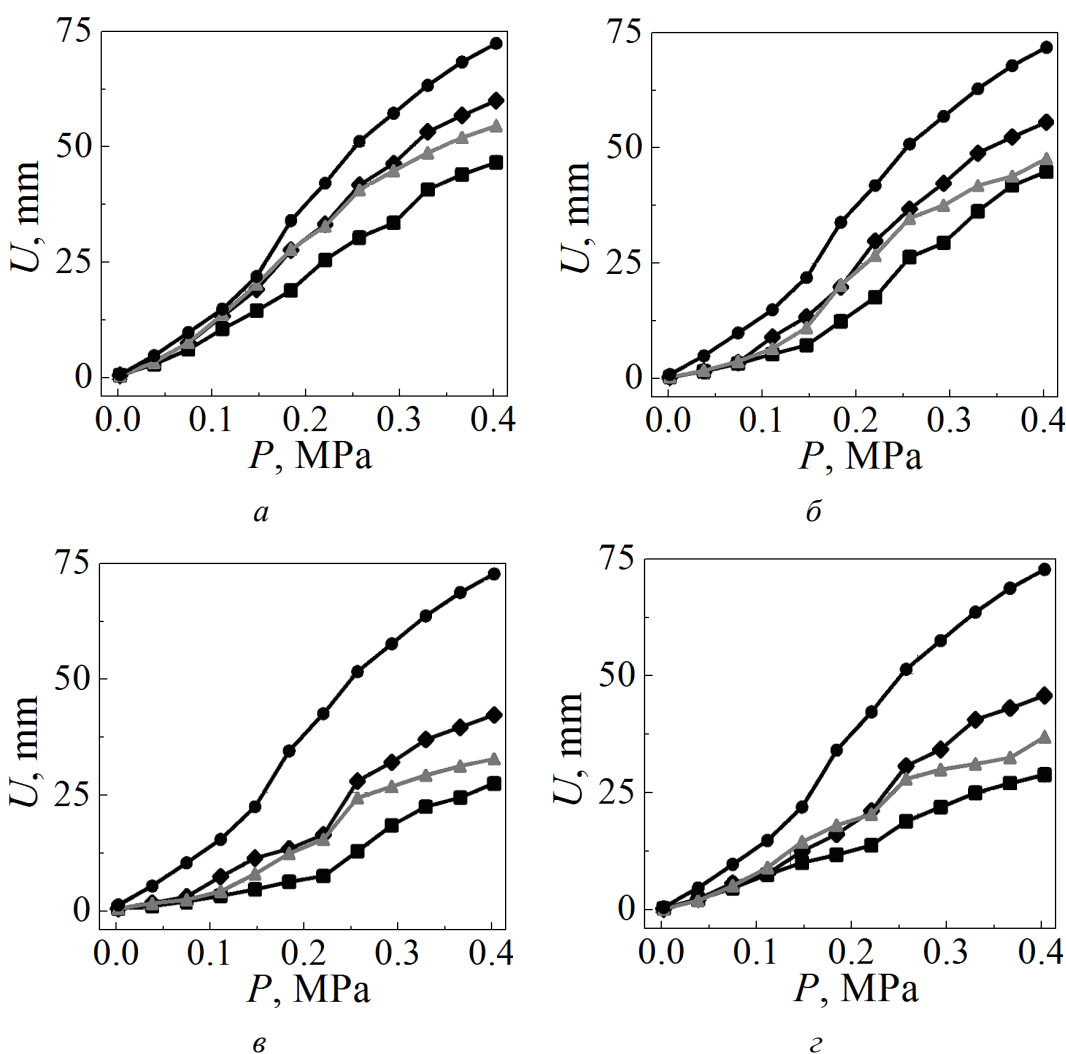


Рис. 2. Графики зависимостей смещений контура почвы выработки U от величины пригруза P в моделях без прочного слоя (●) и со слоем породы прочностью $\sigma_c = 60$ (◆), 80 (▲) и 120 (■) МПа при различных параметрах прочного слоя: *a* – $m_{\text{str}} = 0.1B$, $h_{\text{str}} = 0.1B$; *б* – $m_{\text{str}} = 0.1B$, $h_{\text{str}} = 0.3B$; *в* – $m_{\text{str}} = 0.3B$, $h_{\text{str}} = 0.1B$; *г* – $m_{\text{str}} = 0.3B$, $h_{\text{str}} = 0.3B$

Чем выше значение этого коэффициента, тем больше положительное влияние прочного слоя на устойчивость пород почвы.

Результаты исследований обрабатывали в виде графиков смещений поднятия контура почвы в зависимости от величины вертикального пригруза (рис. 2). На рис. 3 представлены зависимости коэффициента влияния прочного слоя на смещения контура почвы k_U (1) от величины пригруза P для следующих параметров моделей с прочным слоем: $\sigma_c = 60, 80$ и 120 МПа при различных сочетаниях толщины прочного слоя m_{str} и глубины его залегания от контура почвы выработки h_{str} .

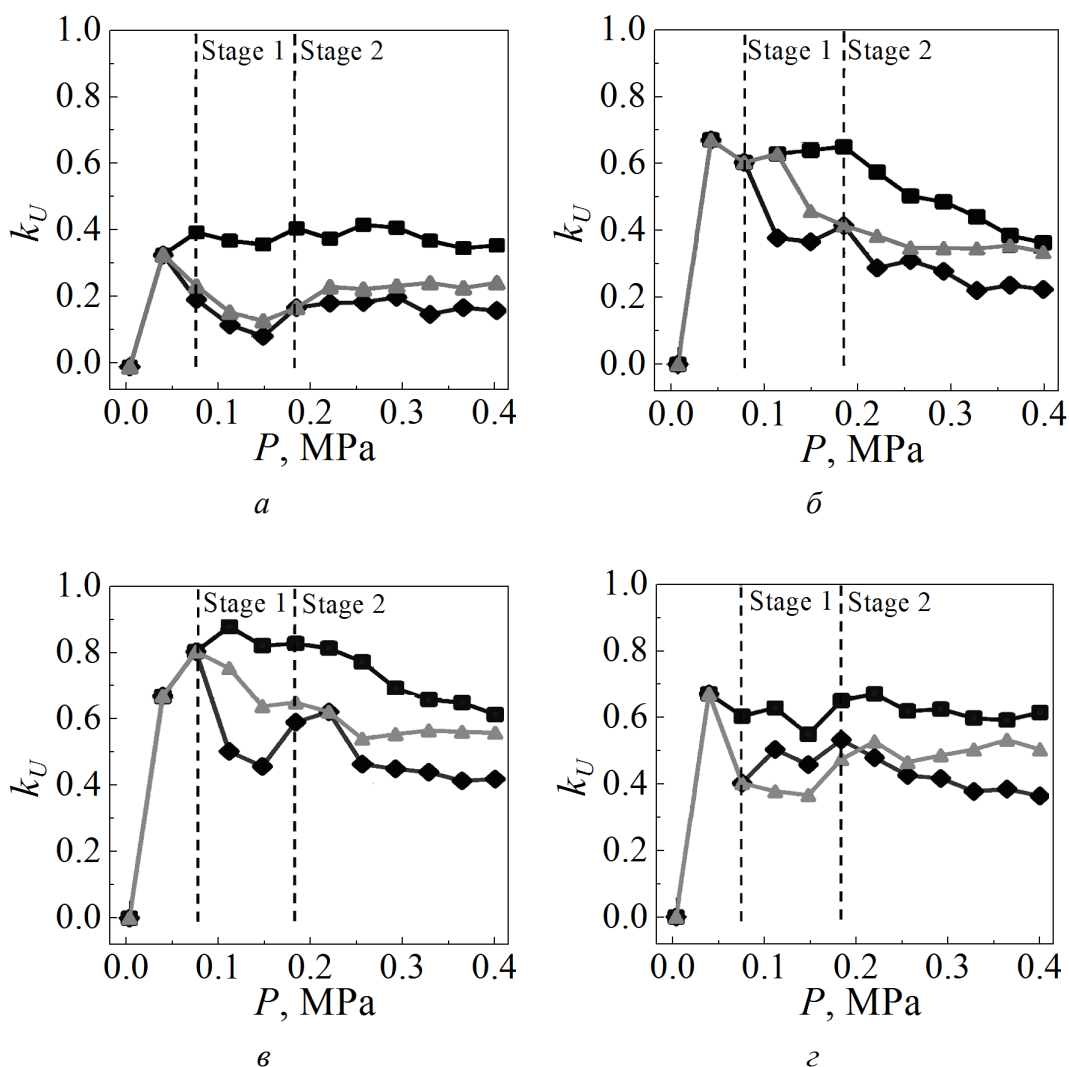


Рис. 3. Графики зависимостей коэффициента влияния прочного слоя на смещения контура почвы выработки k_U от величины пригруза P в моделях со слоем прочностью 60 (◆), 80 (▲) и 120 (■) МПа при различных параметрах прочного слоя: а – $m_{str} = 0.1B$, $h_{str} = 0.1B$; б – $m_{str} = 0.1B$, $h_{str} = 0.3B$; в – $m_{str} = 0.3B$, $h_{str} = 0.1B$; г – $m_{str} = 0.3B$, $h_{str} = 0.3B$

Анализ представленных графиков позволяет выделить два характерных этапа деформирования пород почвы. На первом при увеличении пригруза начинала формироваться складка. При этом в моделях с прочным слоем складкообразование слоев происходило только над прочным слоем. На втором этапе при дальнейшем увеличении пригруза наблюдались изгиб и разлом слоев (в том числе и прочного), а также рост смещений пород почвы. При этом смещения контура почвы выработки с прочным слоем были в среднем в 1.5 раза меньше, чем в выработке без прочного слоя.

Деформационный процесс почвы с прочным слоем проявлялся в виде прогиба и разлома слоев (см. рис. 1). Причем после разлома прочного слоя деформационный процесс имел более возрастающий характер, вовлекающий в процесс смещений нижележащие слои. На момент окончания 1-го этапа наибольший эффект положительного влияния прочного слоя был отмечен в моделях со следующими его параметрами: $m_{str} = 0.1B$, $h_{str} = 0.3B$ и $m_{str} = 0.3B$, $h_{str} = 0.1B$ при прочности слоя $\sigma_c = 80$ и 120 МПа. При этом на момент окончания отработки смещения контура почвы выработки со слоем прочностью $\sigma_c = 60$, 80 и 120 МПа были соответственно в 1.25, 1.34 и 1.55 раза ниже, чем смещения контура почвы без прочного слоя.

Из рис. 3 видно, что интенсивность смещений контура почвы одиночной выработки в модели изменялась скачкообразно по мере роста величины пригруза. При этом следует отметить, что до окончания 1-го этапа прочный слой выполнял функцию элемента обратного свода крепи.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в почве выработки шириной B при наличии слоя прочных пород толщиной $m_{str} = 0.3B$ наибольший положительный эффект достигается, если располагать выработку относительно вмещающих пород таким образом, чтобы прочный слой залегал как можно ближе к контуру почвы выработки. В случае невозможности подобного расположения с целью уменьшения смещений пород почвы необходимо дополнительное внешнее воздействие непосредственно на прочный слой для предотвращения его разлома до наступления 2-го этапа деформирования.

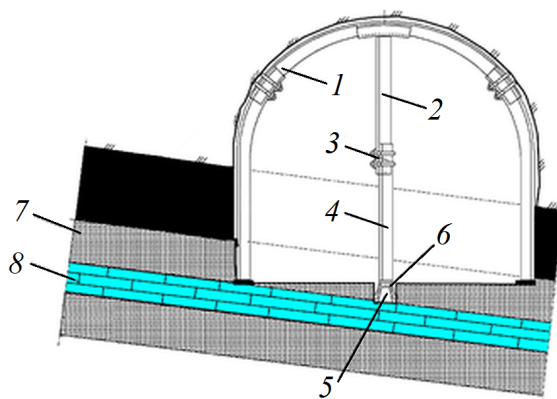


Рис. 4. Схема предлагаемого способа: 1 – рама основной крепи, 2 – верхняя часть стойки крепи усиления, 3 – замок крепи усиления, 4 – нижняя часть стойки крепи усиления, 5 – продольная канавка, 6 – продольный лежень в канавке, 7 – почвы выработки, 8 – прочный слой пород почвы

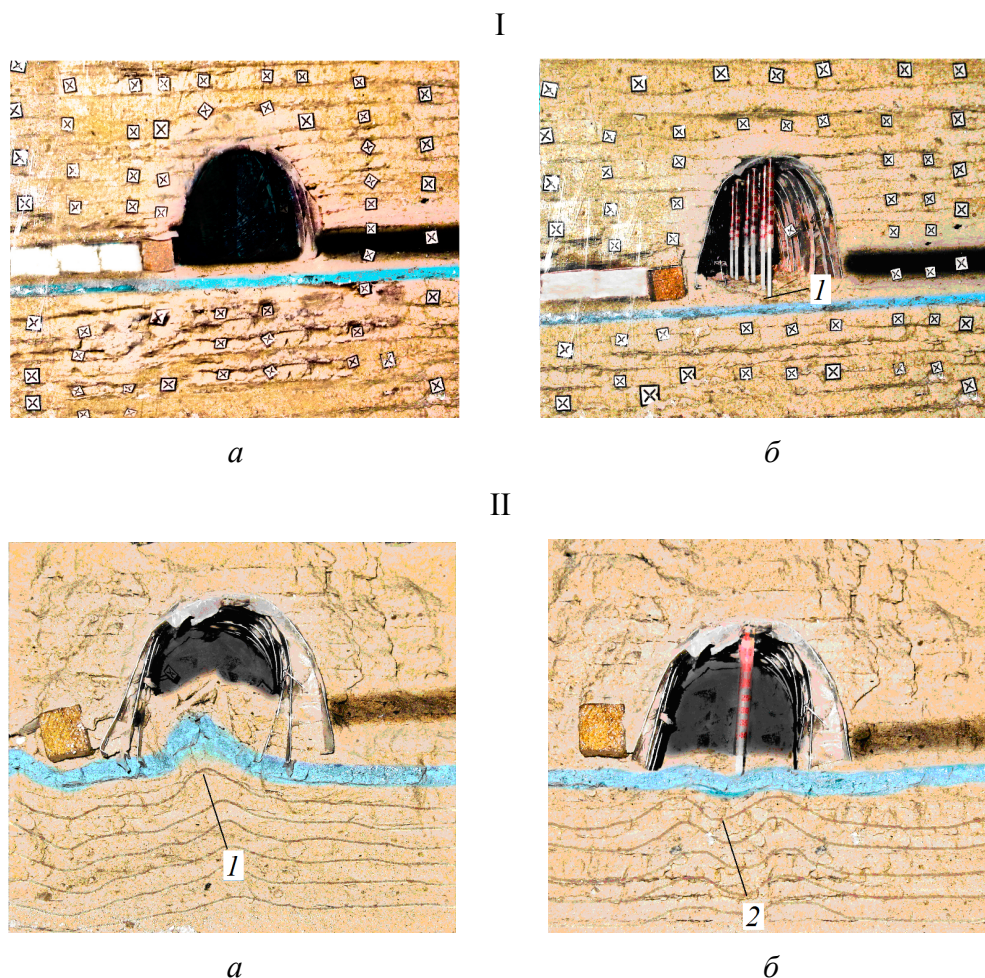


Рис. 5. Общее состояние выработок в виде срезов моделей в начале (I) и в конце (II) моделирования без применения мероприятий по обеспечению устойчивости почвы выработки (а) и с их применением (б): I: 1 – упорно-лежневая крепь усиления, контактирующая с прочным слоем почвы; II – показано складкообразование пород почвы: 1 – нижележащих слоев, 2 – от внешнего воздействия

Наиболее перспективным направлением обеспечения устойчивости почвы горных выработок являются механические силовые воздействия на прочный слой, позволяющие максимально использовать его несущую способность [6–8].

С учетом вышесказанного был предложен способ [9,10], заключающийся в создании системы «прочный слой–крепь усиления–рама основной крепи» с помощью упорно-лежневой крепи усиления (рис. 4). Сущность данного способа заключается в следующем: под верхняк основной крепи 1 вдоль выработки последовательно устанавливают крепь усиления, которая состоит из верхней 2 и нижней 4 частей стойки, выполненных из отрезков металлического профиля, соединенных между собой замком 3. В почве выработки 7 сооружают канавку 5, в которую укладывают лежень 6. Глубина канавки определяется глубиной залегания прочного слоя 8. На уложенный лежень устанавливают крепь усиления таким образом, чтобы нижняя часть стойки

крепи усиления 4 посредством жестко закрепленного на ней отрезка металлического профиля входила в зацепление с лежнем, а верхняя часть стойки 2 посредством жестко соединенного с ней отрезка металлического профиля входила в зацепление с верхняком основной крепи.

Для исследования эффективности предложенного способа были отработаны модели со следующими параметрами прочного слоя: толщина $m_{str} = 0.1B$ и $0.3B$; глубина залегания $h_{str} = 0.1B$ и $0.3B$; прочность $\sigma_c = 60, 80$ и 120 МПа.

На рис. 5, I показано состояние выработок на момент начала моделирования без применения мероприятий по обеспечению устойчивости почвы выработки и с их применением.

Результаты исследований обрабатывали в виде графиков зависимостей смещений поднятия контура почвы от величины вертикального пригруза (рис. 6).

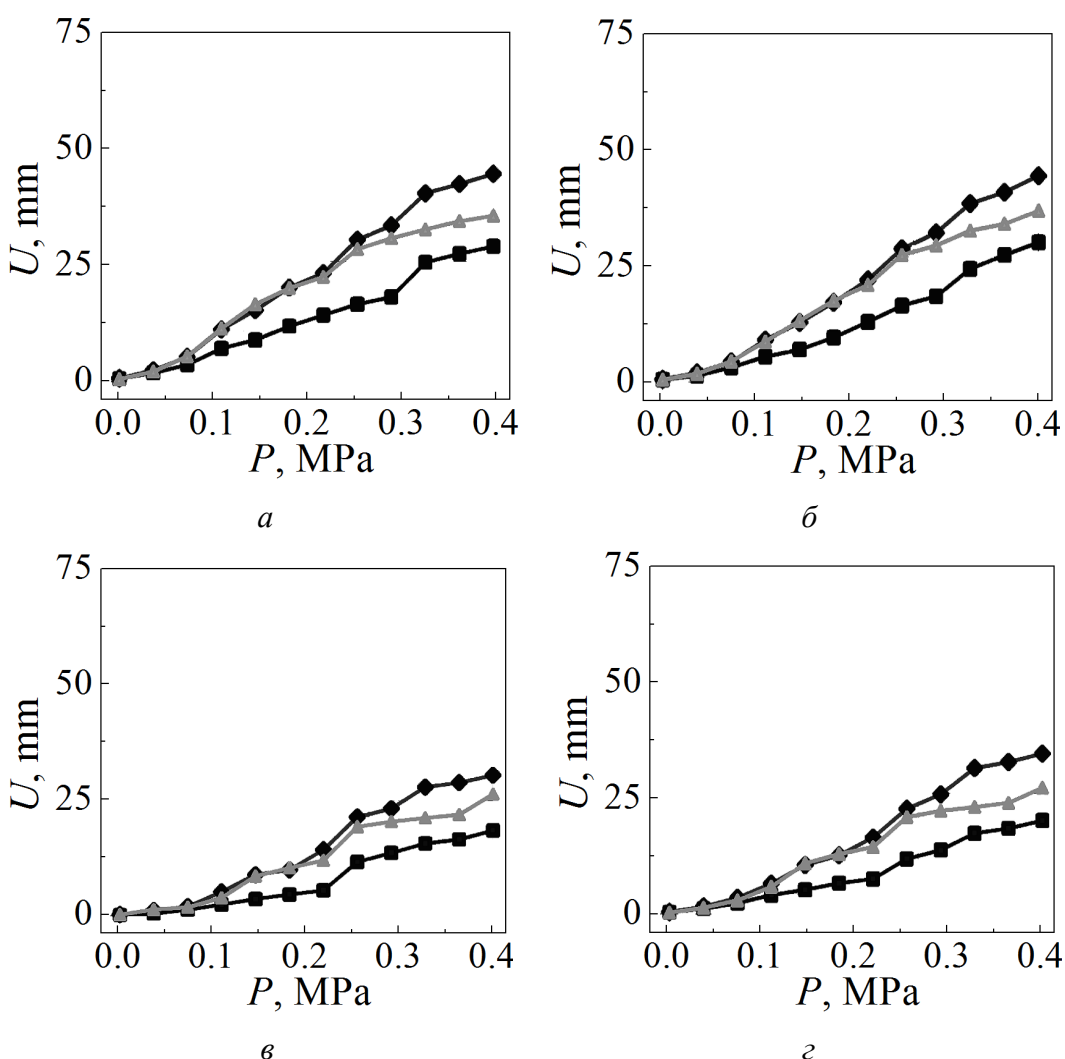


Рис. 6. Графики зависимостей смещений контура почвы U от величины пригруза P в моделях без прочного слоя (●) и со слоем породы прочностью: 60 (◆), 80 (▲) и 120 (■) МПа при различных параметрах прочного слоя: а – $m_{str} = 0.1B$, $h_{str} = 0.1B$; б – $m_{str} = 0.1B$, $h_{str} = 0.3B$; в – $m_{str} = 0.3B$, $h_{str} = 0.1B$; г – $m_{str} = 0.3B$, $h_{str} = 0.3B$

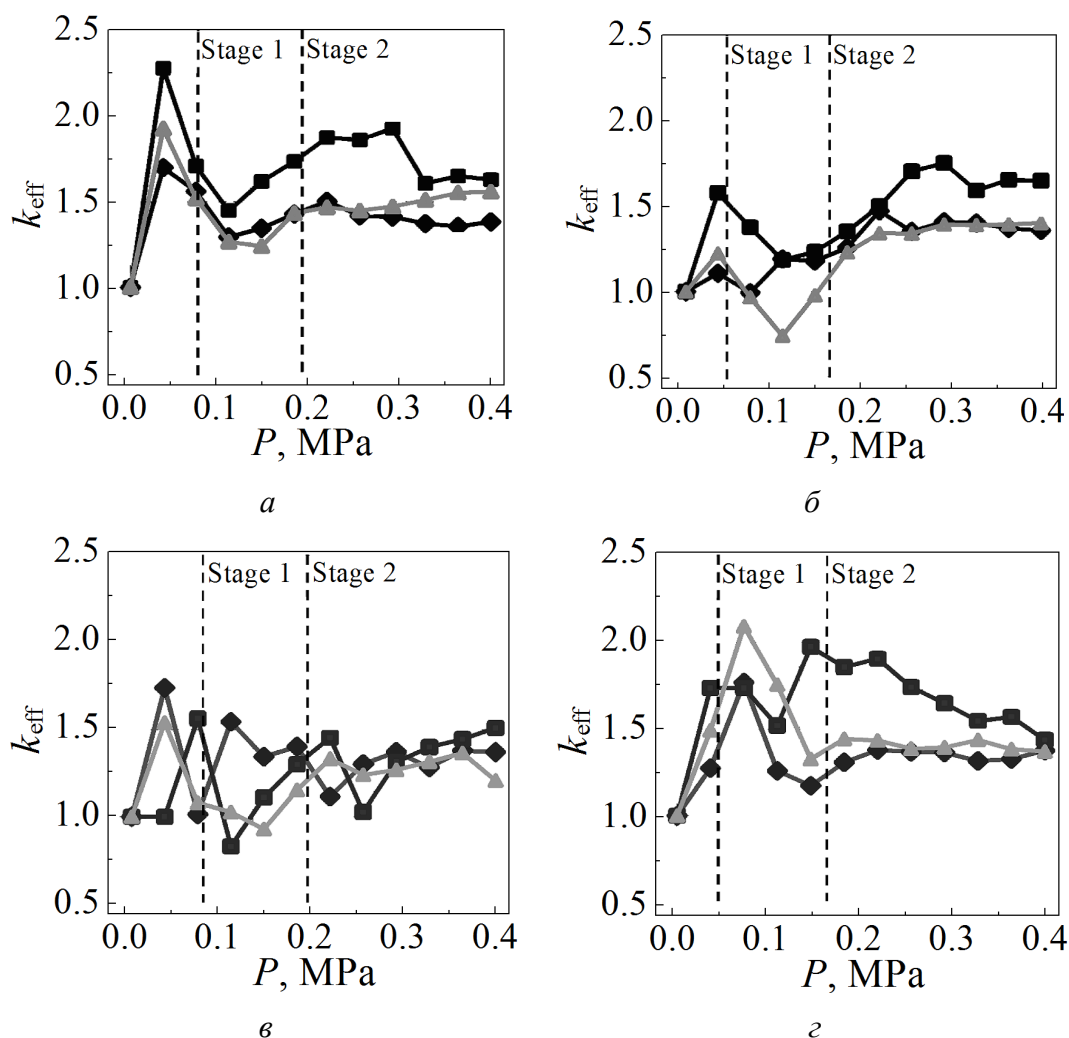


Рис. 7. Графики зависимостей коэффициента эффективности k_{eff} от величины при-
 груза P в моделях с прочным слоем ($\sigma_c = 60$ (◆), 80 (▲) и 120 (■) МПа) со следую-
 щими параметрами: а – $m_{\text{str}} = 0.1B$, $h_{\text{str}} = 0.1B$; б – $m_{\text{str}} = 0.1B$, $h_{\text{str}} = 0.3B$; в – $m_{\text{str}} = 0.3B$,
 $h_{\text{str}} = 0.1B$; з – $m_{\text{str}} = 0.3B$, $h_{\text{str}} = 0.3B$

Сравнивая результаты исследования, приведенные на рис. 2 и 6, можно сделать вывод, что при использовании предлагаемого способа величина смещений поднятия контура почвы выработки снизилась в 1.5–2 раза. При этом путем разборки модели по срезам почвы было установлено, что без предложенных мероприятий при деформировании пород почвы происходит разлом прочного слоя за счет складкообразования нижележащих слоев 1 (см. рис. 5, II, а). После разлома прочного слоя охранное сооружение начинает воздействовать на породы почвы как штамп, провоцируя дальнейший рост их смещений. Создание системы «прочный слой–крепь усиления–рама основной крепи» стабилизировало и уменьшило процесс складкообразования 2 (рис. 5, II, б), вызванный нижележащими породами, что позволило сохранить целостность прочного слоя и обеспечило устойчивость пород почвы.

Эффективность предлагаемого способа оценивали с помощью коэффициента k_{eff} , определяемого по формуле

$$k_{\text{eff}} = \frac{U_{\text{str}}^1}{U_{\text{str}}^2}, \quad (2)$$

где U_{str}^1 , U_{str}^2 – смещения пород почвы соответственно с применением мероприятий по обеспечению устойчивости почвы выработки и без их применения.

На рис. 7 представлены графики зависимостей коэффициента эффективности предлагаемого способа k_{eff} (2) от величины пригруза P с различными параметрами прочного слоя.

Приведенные результаты показывают, что на 1-м этапе деформирования величина смещений контура почвы при моделируемой прочности слоя $\sigma_c = 60$ МПа уменьшилась в 1.17–1.77 раза, при $\sigma_c = 80$ МПа – в 1.15–2.10 раза, при $\sigma_c = 120$ МПа – в 1.11–1.98 раза по сравнению с моделями без использования предложенного способа. На 2-м этапе деформирования величина смещений контура почвы при моделируемой прочности слоя $\sigma_c = 60$ МПа уменьшилась в 1.11–1.50 раза, при $\sigma_c = 80$ МПа – в 1.21–1.56 раза, при $\sigma_c = 120$ МПа – в 1.32–1.93 раза по сравнению с моделями без использования предложенного способа.

Из рис. 7 видно, что при $k_{\text{eff}} > 1$ предлагаемый способ эффективен. При этом для условий $m_{\text{str}} = 0.1B$, $h_{\text{str}} = 0.1B$ и $m_{\text{str}} = 0.3B$, $h_{\text{str}} = 0.3B$ эффект наблюдается на всех этапах деформирования пород почвы при всех величинах прочности. Для условий $m_{\text{str}} = 0.1B$, $h_{\text{str}} = 0.3B$ и $m_{\text{str}} = 0.3B$, $h_{\text{str}} = 0.1B$ при прочности слоя 60 МПа положительный эффект от способа наблюдается только на 2-м этапе деформирования. При $k_{\text{eff}} < 1$ отсутствие эффекта от применения данного способа объясняется нарушением сплошности прилегающих к контуру выработки пород почвы в процессе установки лежня и крепи усиления, что вызывает и увеличение смещений на 1-м этапе деформирования.

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы.

1. Наличие прочного слоя в почве выработки и его параметры (толщина, прочность, глубина залегания от контура почвы) оказывают влияние на ее устойчивость. При этом наибольшее влияние оказывают толщина и прочность.
2. Деформирование пород почвы с прочным слоем осуществляется в два этапа: на 1-м происходит складкообразование слоев только над прочным слоем, на 2-м – изгиб и разлом прочного слоя и увеличение смещений пород почвы.
3. При наличии в почве выработки шириной B слоя прочных пород толщиной $0.1B$ наибольший положительный эффект от него достигается, если располагать выработку относительно вмещающих пород таким образом, чтобы прочный слой залегал как можно дальше от контура почвы, но не более $0.5B$.
4. При наличии в почве выработки слоя прочных пород толщиной $0.3B$ наибольший положительный эффект достигается, если располагать выработку относительно вмещающих пород так, чтобы прочный слой залегал как можно ближе к контуру почвы выработки.

5. С целью уменьшения смещений пород почвы необходимо осуществлять дополнительное внешнее воздействие на прочный слой для предотвращения его разлома до наступления 2-го этапа деформирования.

6. В качестве дополнительного мероприятия по обеспечению устойчивости почвы выработки было предложено создавать систему «прочный слой–крепь усиления–рама основной крепи» путем установки крепи усиления, контактирующей с прочным слоем через продольный лежень.

7. Применение разработанного способа оказывает наибольший эффект на 1-м этапе деформирования пород почвы, при этом смещения контура почвы уменьшаются в 1.5–2 раза по сравнению с моделями без проведения дополнительных мероприятий.

8. Оптимальными для применения разработанного способа являются следующие условия прочного слоя: толщина $m_{str} = 0.1B$, глубина залегания от контура почвы $h_{str} = 0.1B$, прочность слоя $\sigma_c = 60$ МПа и более.

1. *H.G. Brady*, Rock Mechanics: For underground mining, Springer Netherlands (2007).
2. *В.И. Бондаренко, И.А. Ковалевская, Г.А. Симанович и др.*, Экспериментальные исследования пучения пород почвы подготовительных выработок на пологих пластах Донбасса, ООО «Лізунов Пресс», Днепропетровск (2014).
3. *В.И. Бондаренко, И.А. Ковалевская, Г.А. Симанович, В.Г. Черватюк*, Геомеханика нагружения крепи очистных и подготовительных выработок в слоистом массиве слабых пород, ООО «Лізунов Пресс», Днепропетровск (2012).
4. *В.Г. Снугур*, Уголь Украины № 7, 3 (2014).
5. *Г.В. Бабиюк*, Управление надежностью горных выработок, Світ книги, Донецк (2012).
6. *А.Л. Касьяненко*, Дис. ... канд. техн. наук, ДонНТУ, Донецк (2017).
7. *Н.Н. Касьян, Ю.А. Петренко, А.Л. Касьяненко*, Сборник научных трудов ГОУ ВПО ЛНР «ДонГТУ», Алчевск № 14, 5 (2019).
8. *Г.И. Соловьев, А.Л. Касьяненко, Г.П. Стариков, Ю.А. Петренко*, Научный вестник НИИГД «Респиратор» № 4, 105 (2019).
9. *Пат. 99028* Україна, МПК⁸ E21D 11/14. Спосіб підтримання гірничих виробок, Г.І. Соловйов, А.Л. Касьяненко, № а201015254; заявл. 25.06.2012; опубл. 10.07.2012, Бюл. № 13.
10. *Пат. 103110* Україна, МПК⁸ E21D 11/00, E21D 20/00, E21C 41/18. Спосіб охорони виїмкових виробок у шаруватих породах підпошви, схильних до зсидання, Г.І. Соловйов, А.Л. Касьяненко, Е.В. Поляков, № а2012 03091; заявл. 16.03.2012; опубл. 10.09.2013, Бюл. № 17.

Yu.A. Petrenko, Ya.V. Shazhko, G.I. Solovyov, A.L. Kasyanenko

FEATURES OF DEFORMATION OF SOIL ROCKS OF DEEP MINE WORKINGS IN THE PRESENCE OF A STRONG LAYER IN THE TEXTURE

In the laboratory conditions, the simulation of the deformation process of soil rocks in the presence of a strong layer in the texture was performed on equivalent materials. The physical and mechanical properties of the soil layer were evaluated. It is established that

the deformation of soil rocks with a strong layer occurs in two stages. At the 1st stage, folding of layers occurs only above the strong layer. The 2nd stage is characterized by a bend and fracture of the strong layer and an increase in displacements of soil rocks. If the soil excavation zone is of width B and the existing layer of durable rocks is of thickness $0.1B$, the greatest positive effect is achieved in the case when the excavation zone is positioned within the host rocks, so that the solid layer is located as far as possible from the contour of the soil, but no more than $0.5B$. When the layer thickness is $0.3B$, the solid layer should be located as close as possible to the contour of the soil excavation.

Keywords: mining, soil rocks, solid layer, equivalent materials, similarity criterion, hard-core reinforcement support

Fig. 1. State of the soil in the excavation zone at the end of modeling period at varied parameters of the solid layer: $a - \sigma_c = 80 \text{ MPa}$, $m_{\text{str}} = 0.1B$, $h_{\text{str}} = 0.1B$; $\delta - \sigma_c = 80 \text{ MPa}$, $m_{\text{str}} = 0.3B$, $h_{\text{str}} = 0.3B$; $\epsilon - \sigma_c = 120 \text{ MPa}$, $m_{\text{str}} = 0.1B$, $h_{\text{str}} = 0.3B$; $z - \sigma_c = 120 \text{ MPa}$, $m_{\text{str}} = 0.3B$, $h_{\text{str}} = 0.1B$

Fig. 2. Dependence of the soil contour shift U vs loading P in the models without a solid layer (\bullet) and with a rock layer of strength $\sigma_c = 60$ (\blacklozenge), 80 (\blacktriangle) and 120 (\blacksquare) MPa at varied parameters of a solid layer: $a - m_{\text{str}} = 0.1B$, $h_{\text{str}} = 0.1B$; $\delta - m_{\text{str}} = 0.1B$, $h_{\text{str}} = 0.3B$; $\epsilon - m_{\text{str}} = 0.3B$, $h_{\text{str}} = 0.1B$; $z - m_{\text{str}} = 0.3B$, $h_{\text{str}} = 0.3B$

Fig. 3. Dependence of the coefficient of the solid layer effect on the shift of the soil contour k_U on the loading P in the models with a layer of strength of 60 (\blacklozenge), 80 (\blacktriangle) and 120 (\blacksquare) MPa at varied parameters of the solid layer: $a - m_{\text{str}} = 0.1B$, $h_{\text{str}} = 0.1B$; $\delta - m_{\text{str}} = 0.1B$, $h_{\text{str}} = 0.3B$; $\epsilon - m_{\text{str}} = 0.3B$, $h_{\text{str}} = 0.1B$; $z - m_{\text{str}} = 0.3B$, $h_{\text{str}} = 0.3B$

Fig. 4. Scheme of the proposed method: 1 – frame of the basic support, 2 – upper part of the prop, 3 – lock of the prop, 4 – bottom of the prop, 5 – longitudinal groove, 6 – longitudinal timber in the groove, 7 – soil of the excavation zone, 8 – solid layer of the soil rock

Fig. 5. General state of the excavation zone in the form of model sections at the beginning (I) and at the end of modeling (II) without measures providing the soil stability in the excavation zone (a) and with them (δ): I: 1 – control timber support contacting with the solid layers; II – folding of the soil rocks: 1 – bottom layers, 2 – external impact

Fig. 6. Dependences of the soil shift U on the loading P in the models without a solid layer (\bullet) and with a layer of strength: 60 (\blacklozenge), 80 (\blacktriangle) and 120 (\blacksquare) MPa at varied parameters of the solid layer: $a - m_{\text{str}} = 0.1B$, $h_{\text{str}} = 0.1B$; $\delta - m_{\text{str}} = 0.1B$, $h_{\text{str}} = 0.3B$; $\epsilon - m_{\text{str}} = 0.3B$, $h_{\text{str}} = 0.1B$; $z - m_{\text{str}} = 0.3B$, $h_{\text{str}} = 0.3B$

Fig. 7. Dependences of the efficiency coefficient k_{eff} on the loading P in the models with a solid layer ($\sigma_c = 60$ (\blacklozenge), 80 (\blacktriangle) and 120 (\blacksquare) MPa) at the varied parameters: $a - m_{\text{str}} = 0.1B$, $h_{\text{str}} = 0.1B$; $\delta - m_{\text{str}} = 0.1B$, $h_{\text{str}} = 0.3B$; $\epsilon - m_{\text{str}} = 0.3B$, $h_{\text{str}} = 0.1B$; $z - m_{\text{str}} = 0.3B$, $h_{\text{str}} = 0.3B$

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, украинском 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. Подрисуночные подписи должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка желательно выносить в подрисуночную 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 подрисуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Все перечисленные требования распространяются и на оформление рукописи **краткого сообщения**, объем которого не должен превышать 3 с.

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 *Т.Н. Алехова*
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 26.06.2020 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 10.32. Уч.-изд. л. 11.02. Тираж 100 экз. Зак. № 172. Цена свободная.