


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 32
1 2022

Содержание

<i>ВИКТОРУ НИКОЛАЕВИЧУ ВАРЮХИНУ – 70 ЛЕТ</i>	5
<i>ВАСИЛЬЕВ С.В., ЦВЕТКОВ Т.В., СВИРИДОВА Е.А., ТКАЧЕНКО В.М., ЛИМАНОВСКИЙ А.И., САЯПИН В.Н., ТКАЧ В.И.</i> Влияние интен- сивной пластической деформации на параметры тонкой структуры и микротвердость алюминия	8
<i>ПИЛИПЕНКО Е.А., ГОРБЕНКО Е.Е.</i> Термодинамические свойства легких кристаллов инертных газов с учетом трехчастичного взаимо- действия в модели деформируемых атомов.....	19
<i>МЕТЛОВ Л.С., ГОРДЕЙ М.М., ПЕТРЕНКО А.Г.</i> Мегапластическая де- формация сплавов в рамках неравновесной эволюционной термоди- намики.....	37
<i>ВОЛОВ В.Н.</i> Эволюция геометрии камер высокого давления из стали Р6М5 при синтезе сверхтвердых материалов	48
<i>ТЕРЕХОВ С.В.</i> Нужно ли использовать кватернионы в физике?	62
<i>ХРИСТОВ А.В., ЧЕРВИНСКИЙ Д.А., ШЕЛЕСТ В.В.</i> Связь основного термодинамического калибровочного соотношения с уравнением Грюнайзена.....	78

<i>НОВИКОВ А.О., ШЕСТОПАЛОВ И.Н., ДРИПАН П.С., ШАЖКО Я.В.</i> Шахтные исследования безклеевого способа установки анкера под действием динамической нагрузки.....	93
<i>ГРЕБНЕВА Е.А.</i> Процент мутаций, образующихся под воздействием мутагенов	101
<i>ТАРЯНИК Н.В., ВАРЮХИН Д.В., ФЕДЮК Д.О., ПРОКОФЬЕВА Л.Н.</i> Влияние технологических факторов изготовления и физических свойств конструкционных материалов на однородность магнитного поля скомпенсированных сверхпроводниковых соленоидов	114

Contents

<i>VICTOR VARYUKHIN CELEBRATES HIS 70-th ANNIVERSARY</i>	5
<i>VASILIEV S.V., TSVETKOV T.V., SVIRIDOVA E.A., TKATCHENKO V.M., LIMANOVSKII A.I., SAYAPIN V.N., TKATCH V.I.</i> Effect of severe plastic deformation on the parameters of fine structure and microhardness of aluminum	8
<i>PILIPENKO E.A., GORBENKO Ie.Ie.</i> Thermodynamic properties of light rare-gas crystals with respect to the three-body interaction in the model of deformable atoms	19
<i>METLOV L.S., GORDEY M.M., PETRENKO A.G.</i> Megaplastic deformation of alloys in the frameworks of non-equilibrium evolution thermodynamics	37
<i>VOLOV V.N.</i> Evolution of the geometry of high-pressure chambers made of P6M5 steel in the synthesis of superhard materials.....	48
<i>TEREKHOV S.V.</i> Should we use quaternions in physics?	62
<i>HRISTOV A.V., CHERVINSKII D.A., SHELEST V.V.</i> Relation of the basic thermodynamical calibration relation and Gruneisen equation	78

<i>NOVIKOV A.O., SHESTOPALOV I.N., DRIPAN P.S., SHAZHKO Ya.V.</i> Mine researches of a glue-free method of installing an anchor under the impact of dynamic load	93
<i>GREBNEVA H.A.</i> Percentage of mutations formed by exposure under mutagens.....	101
<i>TARYANIK N.V., VARYUKHIN D.V., FEDYUK D.O., PROKOF'EVA L.N.</i> Effect of production technology factors and physical properties of con- struction materials on uniformity of the magnetic field of compensated superconducting solenoids	114

**ГЛАВНОМУ РЕДАКТОРУ ЖУРНАЛА
ПОЧЁТНОМУ ДИРЕКТОРУ ДОНЕЦКОГО
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА им. А.А. ГАЛКИНА
ВИКТОРУ НИКОЛАЕВИЧУ ВАРЮХИНУ – 70 ЛЕТ**



29 марта 2022 года исполнилось 70 лет известному учёному в области физики металлов, физического материаловедения, нанофизики и нанотехнологий, члену-корреспонденту НАН Украины, доктору физико-математических наук, профессору, заслуженному деятелю науки и техники Украины, почётному директору Государственного учреждения «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», главному редактору журнала «Физика и техника высоких давлений» Виктору Николаевичу Варюхину.

Более 40 лет научная деятельность В.Н. Варюхина связана с изучением поведения материалов при высоких давлениях и характеризуется органичным сочетанием фундаментальности решаемых задач с практической реализацией полученных результатов. Им исследованы диссипативные явления в напряженно-неоднородных кристаллах, развита теория их пластичности, определены механизмы деформации и разрушения функциональных материалов различной природы.

Под руководством В.Н. Варюхина в ДонФТИ проводятся фундаментальные исследования условий формирования наноструктурного состояния материалов и их свойств, изучение физики метастабильных состояний и фазовых переходов в нанокристаллических материалах. При этом значительное внимание уделяется созданию научной базы для будущих технологий.

В.Н. Варюхиным развит новый подход к формированию наноструктурного состояния функциональных материалов с использованием высоких давлений, который привлек внимание мирового научного сообщества, получил поддержку в виде контрактов с такими известными организациями, как Los Alamos National Laboratory, General Electric, Boeing (США) и др. Итогом этой деятельности стало формирование в институте новой научной школы «Нанофизика и нанотехнологии», специализирующейся на исследованиях физических свойств наноматериалов и разработке новых технологий их получения на основе широкого использования высокого давления и интенсивных пластических деформаций.

В.Н. Варюхин – автор 20 монографий и учебных пособий, более 350 научных работ, 45 патентов на изобретения, значительная часть которых имеет прикладную направленность.

Виктор Николаевич всегда уделял большое внимание подготовке научных кадров. Из числа его учеников вышли 4 доктора и 8 кандидатов наук. Долгое время он был председателем диссертационного совета по защите докторских и кандидатских диссертаций. Более 12 лет он возглавлял кафедру «Теоретическая физика и нанотехнологии» на физико-техническом факультете Донецкого национального университета.

Деятельность Виктора Николаевича высоко оценена научной общественностью – ему присвоено звание заслуженного деятеля науки и техники Украины. За выдающиеся научные работы в области современного физического материаловедения ему в разные годы были присуждены академические премии имени Г.В. Курдюмова и И.Н. Францевича. Научную деятельность В.Н. Варюхина в области физического металловедения высоко оценили российские учёные, наградив его Почётной медалью имени академика Г.В. Курдюмова. Неоднократно он был отмечен почётными грамотами и благодарностью Министерства образования и науки Донецкой Народной Республики.

Возглавив институт в возрасте 45 лет, В.Н. Варюхин сумел преодолеть быстро нараставшие кризисные тенденции, сохранить научные кадры, восстановить и укрепить дух творчества и созидания. Все это обеспечило развитие и становление ДонФТИ как крупнейшего представителя академической науки в Донецком регионе.

В непростой период новейшей истории Донбасса В.Н. Варюхин благодаря активной жизненной позиции успешно справился с рядом сложных организационных и кадровых вопросов, что обеспечило сохранение и укрепление лидерских позиций института в республиканском научном сообществе. Достижения Виктора Николаевича как талантливого администратора не остались незамеченными – он был назначен на должность заместителя Министра образования и науки Донецкой Народной Республики. За годы деятельности на этом посту он успел внести немалый вклад в развитие научного потенциала Донбасса и интеграцию донецких учёных в научное пространство Российской Федерации.

Вернувшись в стены родного института, Виктор Николаевич стал почётным директором ДонФТИ и продолжил формировать перспективные направления и актуальную тематику научных исследований института, представлять его научные интересы на международном и республиканском уровнях, обеспечивать преемственность в развитии научных школ института.

Юбилера отличает аналитический ум, широта кругозора, общение с ним дает пищу для новых творческих идей. Нельзя не отметить его интеллигентность и обаяние. Виктору Николаевичу присущи простота общения и доброжелательное отношение к коллегам, со многими российскими учёными его, помимо профессиональных, связывают и чисто дружеские отношения.

Сердечно поздравляем Виктора Николаевича с 70-летием со дня рождения! Желаем ему крепкого здоровья и неиссякаемой бодрости, удовлетворения от достигнутого и успехов в новых смелых планах и начинаниях.

PACS: 81.40.Vw, 81.40.Ef, 61.66.-f, 61.72.Dd

С.В. Васильев^{1,2}, Т.В. Цветков¹, Е.А. Свиридова^{1,2}, В.М. Ткаченко¹,
А.И. Лимановский¹, В.Н. Саяпин¹, В.И. Ткач¹

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ПАРАМЕТРЫ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТЬ АЛЮМИНИЯ

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

²Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

Статья поступила в редакцию 25 ноября 2021 года

Представлена методика полнопрофильного анализа рентгеновских дифракционных линий и приведены результаты экспериментальных исследований влияния пластической деформации на размеры областей когерентного рассеяния и уровень микронапряжений пакетов фольг чистого алюминия, консолидированных методом кручения под высоким давлением (КВД). Установлена связь между изменениями структурных параметров и микротвердости консолидированных образцов и обнаружен эффект разупрочнения, обусловленный естественным старением.

Ключевые слова: алюминиевая фольга, кручение под высоким давлением, консолидация, области когерентного рассеяния, микронапряжения, микротвердость

Введение

Пластическая деформация, представляющая собой необратимые изменения формы и размеров твердых тел, оказывает существенное влияние на структуру и на весь комплекс структурно-зависящих свойств металлов и сплавов, главным образом механических. Благодаря этому различные методы деформационной обработки получили широкое распространение в технологических процессах создания конструкционных материалов. Стремление к повышению эффективности деформационных воздействий привело к созданию группы методов интенсивной пластической деформации (ИПД), отличительная особенность которых состоит в том, что форма и размеры образцов, подвергнутых большому (до ~ 10) степеням деформации, остаются неизменными [1,2].

Первичная цель разработки методов ИПД заключалась в измельчении зеренной структуры металлов и сплавов, приводящем к росту прочностных характеристик [1–3]. Однако оказалось, что в деформированных образцах с наномасштабной структурой сохранялся высокий уровень пластичности [4], обусловленный изменением механизма пластической деформации. Дальнейшие исследования продемонстрировали также высокую эффективность

методов ИПД (по сравнению с традиционными методами порошковой металлургии) при получении объемных образцов путем консолидации дисперсных материалов [5]. Кроме этого, фазовые превращения в ряде металлических сплавов, стимулированные интенсивными сдвиговыми деформациями, позволили получить структурные состояния с повышенными уровнями прочностных свойств [6] и даже синтезировать сплавы из чистых металлов [7].

Следует отметить, что, несмотря на большое число исследований материалов, обработанных методами ИПД, многие закономерности структурных изменений и их влияние на механические свойства изучены недостаточно. В частности, структуры, модифицированные в процессе ИПД, могут обладать как пониженным (частично закристаллизованные аморфные фазы [6]), так и повышенным уровнем свободной энергии (сильно пересыщенные твердые растворы [8,9]) по сравнению с исходными структурными состояниями.

Наиболее важным с практической точки зрения результатом ИПД является возрастание уровня прочностных характеристик (предела прочности и твердости). Но если природа упрочнения нанофазных композитов, образующихся в процессе ИПД металлических стекол, связана с обогащением легирующими элементами остаточной аморфной матрицы и с бездислокационной структурой нанокристаллов [10], то для установления механизмов упрочнения кристаллических материалов необходимы дополнительные исследования. Как правило, в качестве основного механизма упрочнения рассматривается измельчение зеренной структуры и соответственно увеличение площади межзеренных границ, которые, согласно модели Холла–Петча [11], служат препятствиями для движения дислокаций. Однако наряду с уменьшением размеров зерен ИПД приводит к повышению плотности дислокаций и уровня микронапряжений кристаллической решетки [8], что также влияет на механические свойства.

Из ряда разработанных к настоящему времени методов ИПД (равноканальное угловое прессование, аккумулярующая прокатка, многоосевая ковка, КВД) [1,2] наиболее эффективным видом обработки для достижения перечисленных эффектов является кручение под высоким давлением – деформация образца между подвижной и неподвижной плоскими наковальнями [7]. Дополнительным достоинством этого метода является возможность синтеза слоистых композитных (гибридных) материалов с улучшенным комплексом механических свойств [12,13].

Проведенные недавно эксперименты [14] показали, что метод КВД позволил консолидировать быстроохлажденные ленты сплава $Al_{95.1}Cr_{2.5}Mo_{1.4}Ti_{0.4}Zr_{0.3}V_{0.3}$, при этом микротвердость консолидированных образцов (2.1 GPa) оказалась заметно выше твердости исходных быстроохлажденных лент (1.5 GPa). Кроме того, структурные исследования продемонстрировали, что в зернах твердого раствора на основе Al деформация в 1 оборот приводит к уменьшению размеров областей когерентного рассеяния от 66 ± 5 до 50 ± 2 nm, увеличению насыщенности раствора и к трехкратному увеличению микронапряжений (от $1.2 \cdot 10^{-3}$ до $3.7 \cdot 10^{-3}$). Однако комплексный характер струк-

турных изменений, включающих фазовые превращения, не позволяет установить их вклады в упрочнение.

Для анализа влияния структурных изменений, обусловленных деформацией, на механические свойства образцов, полученных консолидацией методом КВД пакета фольг чистого (пищевого) алюминия, в настоящей работе были проведены рентгенографические исследования их структуры и измерения микротвердости. Для повышения точности определения структурных параметров (размеров областей когерентного рассеяния и микронапряжений) физические уширения дифракционных линий устанавливали путем полнопрофильной подгонки.

1. Методика экспериментальных исследований

Эксперименты проводили на образцах пищевой фольги чистого Al толщиной 8 μm . Консолидацию 12-слойных пакетов из алюминиевых фольг осуществляли методом кручения под приложенным давлением по неограниченной схеме в диапазоне 1–4 GPa со скоростью 1 г/м между двумя стальными наковальнями диаметром 5 mm [1]. Степень деформации характеризовалась числом полных оборотов (1 и 4) наковальни. Толщина дисков, полученных консолидацией фольг, лежала в пределах 78–90 μm . Прочностные свойства дисков оценивали по значениям микротвердости H_{μ} , измеренной на микротвердометре ПМТ-3 под нагрузкой 0.196 N. Измерения проводили вдоль диаметров дисков от одного края до противоположного через каждые 0.25 mm с последующим усреднением результатов.

Структуру образцов изучали рентгенографически с использованием автоматизированного дифрактометра ДРОН-3М в фильтрованном кобальтовом излучении. Съемку дифрактограмм осуществляли в дискретном режиме с шагом 0.1° (для определения фазового состава), а также 0.02 и 0.05° (для анализа профиля рефлексов). В качестве эталона применяли деформированную пластинку чистого Al (AB000) после рекристаллизационного отжига (30 min при 723 K), обеспечивающего минимальную ширину рефлексов.

2. Методика анализа рефлексов

Для анализа экспериментально измеренных профилей всех рефлексов эталона Al ((111), (200), (220), (311), (222) и (400)) использовали методику, описанную в работе [15], обобщенную для дифракционных картин, полученных в немонахроматизированном излучении. В соответствии с этой методикой на предварительном этапе анализа все профили, присутствующие на дифракционной картине, снятой в CoK_{α} -излучении, корректировали на величину углового множителя $K(\theta)$, учитывающего поляризацию рассеянных рентгеновских лучей и геометрию съемки:

$$K(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{4 \sin^2 \theta \cos \theta}$$

(где θ – угол рассеяния), а затем производили вычитание фона.

Полученный таким образом профиль рефлекса $R(\theta)$ представляет собой суперпозицию двух компонент рассеяния от спектральных линий $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$. Проведенные сравнительные расчеты показали, что из двух аппроксимирующих функций (Gauss, Lorentz) [16] профили дифракционных максимумов эталона Al ((111), (200), (220), (311), (222) и (400)) наиболее адекватно аппроксимируются функцией Гаусса. В таком случае каждая из компонент профиля в шкале 2θ описывается выражением

$$G(\theta - \theta^{\text{hkl}}; A, \beta) = \frac{A^{\text{hkl}}}{\beta} \exp \left[-\frac{\pi (2\theta - 2\theta^{\text{hkl}})^2}{\beta^2} \right], \quad (1)$$

где

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(\theta - \theta_c) d\theta = A;$$

θ^{hkl} – угловое положение рефлекса с индексами (hkl); A^{hkl} – его интегральная интенсивность; β – интегральная ширина функции Гаусса. Угловое положение рефлекса линии $K_{\alpha 2}$ связано с положением рефлекса линии $K_{\alpha 1}$ следующим соотношением:

$$\theta_{K_{\alpha 2}}^{\text{hkl}} = \arcsin \left[\frac{\lambda_{K_{\alpha 2}}}{\lambda_{K_{\alpha 1}}} \sin(\theta_{K_{\alpha 1}}^{\text{hkl}}) \right]. \quad (2)$$

Принимая соотношение интегральных амплитуд линий $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ равным 2:1 [15], получаем аппроксимирующую функцию рефлексов эталона Al в виде

$$R_{\text{st}} = G(\theta - \theta_{K_{\alpha 1}}^{\text{hkl}}; A, \beta_{K_{\alpha 1}}^{\text{hkl}}) + G\left(\theta - \theta_{K_{\alpha 2}}^{\text{hkl}}; \frac{A}{2}, \beta_{K_{\alpha 2}}^{\text{hkl}}\right). \quad (3)$$

Для повышения точности анализа угловые положения рефлексов корректировали поправкой

$$\Delta 2\theta = \frac{-2\Delta s}{R} \cos \theta, \text{ rad}, \quad (4)$$

учитывающей смещение плоскости образца Δs от оси гониометра с радиусом R . Проведенные расчеты, результаты которых суммированы в табл. 1, позволили оценить значения ширины дифракционных линий эталона (для конкретных условий съемки), необходимые для определения физического уширения рефлексов на дифрактограммах образцов.

Корректность выбора аппроксимирующей функции Гаусса подтверждается значением постоянной решетки Al (0.40510 nm), близким к справочному (0.40496 nm) [21], а также хорошим согласием расчетных и экспериментально измеренных профилей дифракционных линий (111) и (400), лежащих соответственно на левом и правом краях углового диапазона (рис. 1).

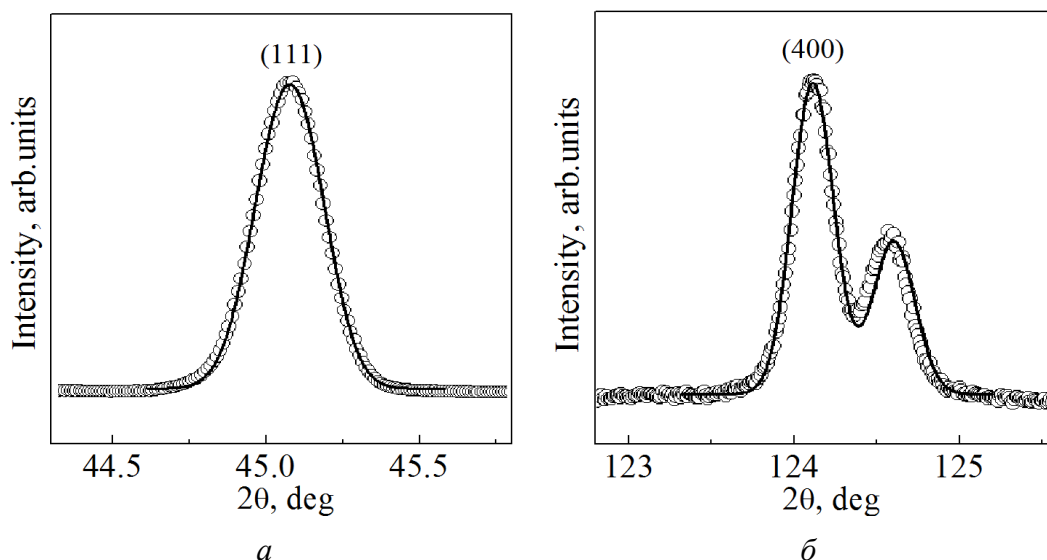


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) профили дифракционных линий (111) (а) и (400) (б) эталона Al

Таблица 1

Параметры дифракционной картины эталона Al, аппроксимированные функцией Гаусса

hkl	θ_{hkl}	$\Delta\theta_{hkl}$	$\beta_{\alpha 1}$	$\Delta\beta_{\alpha 1}, 10^{-5}$	$\beta_{\alpha 2}$	$\Delta\beta_{\alpha 2}, 10^{-5}$
	deg		rad			
(111)	22.5159	$\pm 3 \cdot 10^{-4}$	0.00434	± 2	0.00393	± 2
(200)	26.2395	$\pm 4 \cdot 10^{-4}$	0.00395	± 2	0.00379	± 4
(220)	38.6803	$\pm 8 \cdot 10^{-4}$	0.00455	± 3	0.00460	± 6
(311)	47.113	$\pm 1 \cdot 10^{-3}$	0.00470	± 3	0.00471	± 5
(222)	49.928	$\pm 1 \cdot 10^{-3}$	0.00476	± 3	0.00469	± 5
(400)	62.056	$\pm 2 \cdot 10^{-3}$	0.00552	± 5	0.00561	± 8

Описанная схема анализа была использована для оценки значений размеров областей когерентного рассеяния и микронапряжений в фольгах чистого Al, консолидированных методом КВД. Поскольку структурные изменения, вносимые деформацией, различным образом влияют на ширину дифракционных линий [15], их оценка была проведена в предположении, что гауссовская форма профиля каждого рефлекса представляет собой свертку профилей, формируемых микронапряжениями β_S и дисперсными размерами блоков мозаики β_D . В таком случае интегральная ширина рефлекса $K_{\alpha 1}$ образца представляется в виде [15]:

$$\begin{aligned}\beta_{\alpha 1}^2 &= (\beta_S^{\alpha 1})^2 + (\beta_D^{\alpha 1})^2 + (\beta_{ins}^{\alpha 1})^2, \\ \beta_S^{\alpha 1} &= 4\epsilon \operatorname{tg} \theta_{\alpha 1}, \quad \langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = \frac{2\epsilon}{\sqrt{2\pi}}, \\ \beta_D^{\alpha 1} &= \frac{\lambda_{\alpha 1}}{\langle D \rangle \cos \theta_{\alpha 1}},\end{aligned}\tag{5}$$

где β_{ins} – инструментальное уширение рефлекса, $\theta_{\alpha 1}$ – угловое положение рефлекса для линии $K_{\alpha 1}$, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ – среднеквадратичное микронапряжение, $\langle D \rangle$ – средний размер когерентно рассеивающего блока. В качестве инструментального уширения β_{ins} брали значения интегральной ширины соответствующих рефлексов эталона (табл. 1).

Для определения интегральной ширины рефлексов, связанных со спектральной линией излучения $K_{\alpha 2}$, использовали выражение, аналогичное (5), в котором угол дифракции $\theta_{\alpha 2}$ задавали согласно выражению (2). Таким образом, подгоночными параметрами для одного рефлекса, являющегося суперпозицией отражений спектральных линий α_1 и α_2 , были: интегральная интенсивность спектральной линии α_1 , ее угловое положение, размер блока, микронапряжение и корректировка $2\Delta s/R$, которая была единой для всех рефлексов.

Анализ структуры алюминиевой фольги в исходном и деформированных (консолидированных) состояниях проводили по линиям (111), (200), (222) и (400), представляющим собой отражения различных порядков от кристаллографических плоскостей $\{100\}$ и $\{111\}$. Анализ осуществляли двумя способами. В первом предполагали, что микронапряжения изотропны и размеры когерентно рассеивающего блока по соответствующим направлениям одинаковы. В этом случае в подгонке использовали все четыре вышеприведенные линии и 11 подгоночных параметров: четыре интегральных амплитуды, четыре положения рефлексов и общие для всех рефлексов значения микронапряжения, размера блока и корректировочного параметра $2\Delta s/R$. Во втором способе использовали только два рефлекса от кратных плоскостей $\{111\}$ и $\{222\}$ либо $\{200\}$ и $\{400\}$, а также 6 подгоночных параметров: две интегральных амплитуды, два положения рефлексов, микронапряжение, размер блока.

3. Параметры тонкой структуры образцов в исходном и деформированном состояниях

Полные дифракционные картины исследованных в работе образцов в исходном и деформированном состояниях приведены на рис. 2. Как видно из приведенных данных, небольшое ($< 0.5\%$) суммарное количество примесей (Fe, Si, Cu, Mg, Zn, Ca), присутствующих согласно ГОСТ 4784–97 в фольгах пищевого алюминия, не влияет на однофазный характер структуры. Однако на дифрактограмме алюминиевой фольги в исходном состоянии обращает на себя внимание аномально высокая интенсивность рефлекса (311) под углом 95° (практически совпадающая с интенсивностью линии (111)), что указывает на наличие текстуры. Следует отметить, что формирование аналогичной текстуры наблюдали авторы работы [18] в образцах низколегированного сплава на основе Al, прокатанных с высокими степенями деформации.

Анализ дифракционной картины фольги Al в исходном состоянии показал (табл. 2), что постоянная решетки ($4.0510 \pm 0.006 \text{ \AA}$) практически совпадает с постоянной решетки эталона. Это, по-видимому, связано с компенси-

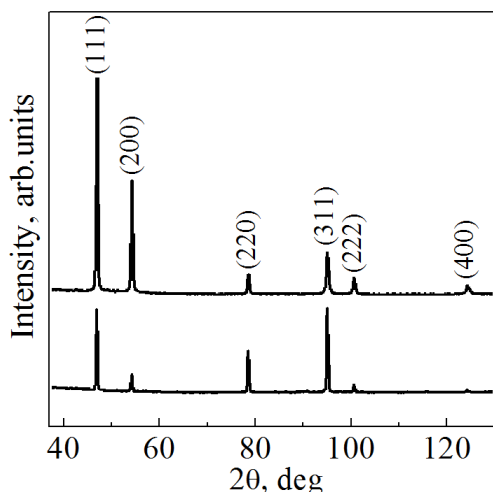


Рис. 2. Дифрактограммы фольги Al в исходном состоянии (нижняя) и после деформации в 4 оборота под давлением 4 GPa (верхняя)

рующим влиянием имеющихся примесей на кристаллическую решетку. Полнопрофильный анализ, проведенный по четырем рефлексам, показал, что в исходном состоянии фольга имеет относительно крупноблочную структуру ($\langle D \rangle = 123 \pm 16$ nm) с достаточно высоким ($\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = (0.82 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$) средним уровнем микронапряжений. Примечательно, что анализ, выполненный по рефлексам (111) и (222), дал близкие значения $\langle D \rangle$ и $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, в то время как отражения от плоскостей {100} дают более высокие значения размеров области когерентного рассеяния и микронапряжений (табл. 2). Микротвердость фольги составляла 0.286 ± 0.03 GPa, что заметно выше справочных значений (0.19–0.23 GPa) для чистого Al [17] и, вероятнее всего, обусловлено дефектностью структуры.

Анализ дифрактограмм консолидированных пакетов фольг Al показал, что обработка КВД устраняет текстуру исходной ленты (рис. 2) и немонотонно влияет на размеры области когерентного рассеяния и микронапряжения в зависимости от параметров процесса деформации (рис. 3, табл. 2). В образце, подвергнутом деформации в 1 оборот под давлением 2 GPa, размеры блоков мозаики уменьшаются примерно в 2 раза по сравнению с исходным состоянием и снижается уровень микронапряжений (ширина линий (222) и (400) в пределах погрешности не превышает ширину линий эталона, что соответствует уровню $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ниже $5 \cdot 10^{-5}$). Напротив, в образце с такой же степенью деформации, но при более высоком (4 GPa) давлении блоки мозаики измельчаются не столь существенно (107 nm), но уровень микронапряжений хотя и возрастает по сравнению с образцом, деформированным при 2 GPa, но остается более низким по сравнению с образцом исходной ленты (табл. 2). По всей видимости, структурные перестройки под более высоким давлением протекают с меньшей скоростью, что и является причиной немонотонного изменения структурных параметров образцов, подвергнутых однооборотной деформации при различных давлениях. Последующее увеличение степени деформации до 4 оборотов при 4 GPa приводит к измельчению структуры (58 nm) и заметному росту микронапряжений до $1.3 \cdot 10^{-3}$ (табл. 2), что заметно по размытию профиля линии (400) (рис. 3,б).

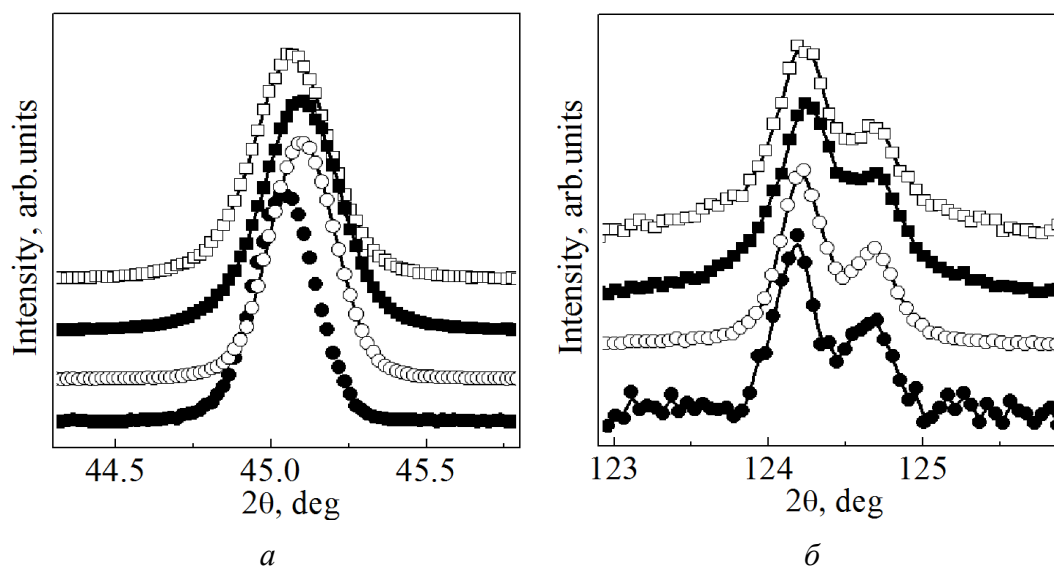


Рис. 3. Дифрактограммы линий (111) (а) и (400) (б) фольги Al в исходном состоянии (●) и дисков, консолидированных под давлением 4 GPa, после деформации в 1 оборот (○), 4 оборота (■) и 4 оборота после старения (□)

Таблица 2

Структурные параметры и микротвердость образцов алюминиевой фольги в исходном, деформированном и состаренном состояниях

Рефлексы	Параметры	Состояние			
		исходное	деформированное		деформированное, состаренное
			1 оборот, 2 GPa	1 оборот, 4 GPa	4 оборота, 4 GPa
(111) (200) (222) (400)	$a, \text{\AA}$	4.0510 ± 0.0006	$4.0504 \pm \pm 0.0009$	$4.0506 \pm \pm 0.0004$	4.0507 ± 0.0004 4.0509 ± 0.0004
	$\langle D \rangle, \text{nm}$	123 ± 16	69 ± 1	107 ± 4	58 ± 3 56.6 ± 1.3
	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$	$(0.82 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$(2.6 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ $(0.74 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$
(111) (222)	$\langle D \rangle, \text{nm}$	125 ± 19	75.5 ± 1	161 ± 13	61 ± 3 60.5 ± 1.7
	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$	$(0.77 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$(4.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ $(0.80 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$
(200) (400)	$\langle D \rangle, \text{nm}$	136 ± 98	62 ± 1	90 ± 3	43 ± 2 48.7 ± 1.5
	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$	$(1.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$ $< 5 \cdot 10^{-5}$
H_{μ}, GPa		0.286 ± 0.03	0.865 ± 0.06 0.68 ± 0.06	0.802 ± 0.07 0.589 ± 0.05	1.2 ± 0.1 0.983 ± 0.07

Примечание. В выделенных ячейках приведены структурные параметры и микротвердость дисков после консолидации (верхние значения) и после хранения при комнатной температуре в течение 12 месяцев (нижние значения).

Несмотря на то, что относительные интенсивности линий на дифрактограммах образцов, полученных консолидацией фольг Al, близки к эталонным, структурные параметры, определенные по парным отражениям от плоскостей $\{100\}$ и $\{111\}$, несколько различны (табл. 2). В частности, и размеры блоков мозаики, и уровень микронапряжений в плоскостях куба несколько ниже, чем в плотноупакованных диагональных плоскостях, в то время как в структуре исходных лент соотношение между $\langle D \rangle$ и $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ в этих плоскостях обратное.

Обсужденные выше величины структурных параметров и микротвердости, которые представлены в табл. 2 (верхние значения в выделенных ячейках), были измерены в течение первых 10 дней после процесса консолидации. Повторные измерения микротвердости этих же образцов, выполненные через 12 месяцев выдержки при комнатной температуре (естественное старение), дали более низкие (на 18–25%) величины H_u (нижние значения в выделенных ячейках). Необходимо отметить, что уменьшение твердости образцов, подвергнутых КВД, в процессе выдержки наблюдается во многих металлах и сплавах и является результатом различных структурных изменений, включая процессы рекристаллизации [20]. Рентгенографические исследования состаренных образцов фольг Al, подвергнутых максимальной степени деформации, показали, что в процессе выдержки практически не происходит укрупнение структурных элементов. В то же самое время размытие рефлекса (400) уменьшается (рис. 3,б), что соответствует снижению уровня микронапряжений от $1.3 \cdot 10^{-3}$ до $0.74 \cdot 10^{-3}$, величина которого практически совпадает со значением $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ исходного материала (табл. 2). Аналогичный характер структурных изменений (снижение микронапряжений), приводящих к уменьшению твердости дисков Ni, деформированных методом КВД, в процессе возврата наблюдали авторы работы [21].

Выводы

Установлено, что профили рентгеновских линий эталонного образца Al хорошо аппроксимируются функцией Гаусса, которая была использована для определения значений областей когерентного рассеяния и микронапряжений по результатам полнопрофильного анализа дифрактограмм образцов, полученных консолидацией пакетов из 12 слоев пищевой алюминиевой фольги.

Обнаружено, что фольги Al в исходном состоянии сильно текстурированы и характеризуются относительно высоким уровнем микронапряжений. Деформация методом КВД приводит к существенному снижению текстуры и уменьшению размеров области когерентного рассеяния. При этом наиболее заметное влияние на структуру оказывает не приложенное давление, а степень деформации.

Обусловленные деформацией структурные изменения вызывают значительное увеличение микротвердости фольг Al (от 0.286 до 1.2 GPa), при

этом основной вклад в упрочнение вносит уменьшение размеров области когерентного рассеяния (от 125 до 58 nm).

Установлено, что естественное старение (выдержка деформированных алюминиевых образцов в течение 12 месяцев при комнатной температуре) приводит к двукратному снижению уровня микронапряжений и уменьшению микротвердости на 18–26%.

1. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, *Prog. Mater. Sci.* **45**, 103 (2000).
2. Y. Estrin, A. Vinogradov, *Acta Mater.* **61**, 782 (2013).
3. A.P. Zhilyaev, G.V. Nurislamova, B.-K. Kim, M.D. Baro, J.A. Szpunar, T.G. Langdon, *Acta Mater.* **51**, 753 (2003).
4. R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, *J. Mater. Res.* **17**, 5 (2002).
5. A.V. Korznikov, L.M. Safarov, D.V. Laptionok, R.Z. Valiev, *Acta Metall. Mater.* **39**, 3193 (1991).
6. W.J. Botta Filho, J.B. Fogagnolo, C.A.D. Rorigues, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, A.R. Yavari, *Mater. Sci. Eng.* **A375–377**, 936 (2004).
7. P. Bazarnik, A. Bartkowska, B. Romelczyk-Baishya, B. Adamczyk-Cieslak, J. Dai, M. Lewandowska, T.G. Langdon, *J. Alloys Compd.* **846**, 156380 (2020).
8. O.N. Senkov, F.H. Froes, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, J. Liu, *Scr. Mater.* **38**, 843 (1998).
9. I.G. Brodova, D.V. Bashlykov, A.B. Manukhin, V.V. Stolyarov, E.P. Soshnikova, *Scr. Mater.* **44**, 1761 (2001).
10. H.S. Kim, *Mater. Sci. Eng.* **A304–306**, 327 (2001).
11. E.O. Hall, *Proc. Phys. Soc.* **B64**, 747 (1951); N.J. Petch, *J. Iron Steel Inst.* **174**, 25 (1953).
12. T. Mo, Z. Chen, Z. Zhou, J. Liu, W. He, Q. Liu, *Mater. Sci. Eng.* **A800**, 140313 (2021).
13. S.V. Vasiliev, A.I. Limanovskii, V.M. Tkachenko, T.V. Tsvetkov, K.A. Svyrydova, V.V. Burkhovetskii, V.N. Sayapin, S.V. Terekhov, V.I. Tkatch, *Mater. Today Commun.* **24**, 101080 (2020).
14. Е.А. Свиридова, В.В. Бурховецкий, Т.В. Цветков, В.И. Парфений, В.М. Ткаченко, С.В. Васильев, В.И. Ткач, *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение* **11**, вып. 4, 156 (2020).
15. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Распоргуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ, МИСИС, Москва* (2002).
16. F. Sanchez-Bajo, A.L. Ortiz, F.L. Cumbreira, *Acta Mater.* **54**, 1 (2006).
17. *Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: Справочник*, Г.В. Самсонов (ред.), *Металлургия, Москва* (1976).
18. В.А. Мухеев, Л.В. Журавель, *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия* **3**, 56 (2016).
19. A.P. Zhilyaev, K. Oh-ishi, T.G. Langdon, T.R. McNelley, *Mater. Sci. Eng.* **A410–411**, 277 (2005).
20. K. Edalati, Y. Hashiguchi, H. Iwaoka, H. Matsunaga, R.Z. Valiev, Z. Horita, *Mater. Sci. Eng.* **A729**, 340 (2018).
21. Z.Q. Yang, *Mater. Lett.* **60**, 3846 (2006).

*S.V. Vasiliev, T.V. Tsvetkov, E.A. Sviridova, V.M. Tkatchenko,
A.I. Limanovskii, V.N. Sayapin, V.I. Tkatch*

EFFECT OF SEVERE PLASTIC DEFORMATION ON THE PARAMETERS OF FINE STRUCTURE AND MICROHARDNESS OF ALUMINUM

A method of full-face analysis of X-ray diffraction lines is presented. The results of experimental studies of the effect of plastic deformation on the size of coherent scattering area and the level of microstresses of the stacks of foils of pure aluminum consolidated by twisting under high pressure (THP) are reported. The relation between the changes of the structural parameters and microhardness of consolidated samples is established and the effect of softening is found that is determined by natural ageing.

Keywords: aluminum foil, twisting under high pressure, consolidation, coherent scattering area, microstresses, microhardness

Fig. 1. Experimental (points) and calculated (lines) profiles of diffraction lines (111) (*a*) and (400) (*b*) of reference Al

Fig. 2. Diffractograms of the Al foil in the initial state (lower) and after deformation by 4 rotation under pressure of 4 GPa (upper)

Fig. 3. Diffractograms of line (111) (*a*) and (400) (*b*) for the Al foil in the initial state (●) and the disks consolidated under pressure of 4 GPa, after deformation by 1 rotation (○), 4 rotations (■) and 4 rotation after ageing (□)

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

Е.А. Пилипенко¹, Е.Е. Горбенко²

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГКИХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ С УЧЕТОМ ТРЕХЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОДЕЛИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АТОМОВ

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

²Луганский государственный педагогический университет

Статья поступила в редакцию 23 января 2022 года

Представлены ab initio исследования термодинамических свойств легких кристаллов инертных газов (КИГ) Ne и Ar в модели деформируемых атомов. В потенциале отталкивания наряду с трехчастичным взаимодействием, связанным с перекрытием электронных оболочек атома, учитывается деформация электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях. С помощью динамической матрицы на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания и интегрирования по 10 точкам главного значения метода Чади–Козна проведены расчеты удельной теплоемкости и температуры Дебая в широком интервале давлений и температур. Показано, что вклады трехчастичных сил, связанных как с перекрытием электронных оболочек атомов, так и с их деформацией, увеличивают значение удельной теплоемкости кристаллических Ne и Ar даже при нулевом давлении. Полученные температурные зависимости находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными и расчетами других авторов.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, трехчастичное взаимодействие, деформация электронных оболочек, фоновые частоты, удельная теплоемкость, температура Дебая, высокое давление

Введение

Кристаллы инертных газов (кроме Ne) образуют ГЦК-структуру с одним атомом в элементарной ячейке. Они являются простейшими молекулярными кристаллами, которые удерживаются сравнительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

Несмотря на простоту и, казалось бы, надежность представлений межатомного потенциала, КИГ неизменно привлекают пристальное внимание теоретиков. Это связано, во-первых, с появлением новых технологий, позволяющих в лабораторных условиях добиваться высоких давлений [1,2], что привело к интенсивному исследованию разнообразных свойств сжатых КИГ в экстремальных условиях, во-вторых – с трудностью предсказания их структуры: ГЦК- и ГПУ-конструкции практически изоэнергетичны [3], по-

сколькx «тонкие» эффекты, такие как многочастичное взаимодействие и деформация электронных оболочек, влияют на стабильность КИГ.

Теоретические исследования уравнений состояний, энергетических спектров фононов, термодинамических величин, структурных фазовых переходов, индуцированных давлением, в КИГ и других кристаллах ведутся в таких направлениях, как: 1) расчеты из первых принципов, основанные на тех или иных моделях и приближениях (см. [3–7] и ссылки там); 2) симметричный анализ на основе теории групп (см., напр., [8,9]); 3) эмпирические методы, также исходящие из некоторых моделей и приближений, заимствующие параметры из эксперимента (см., напр., [10–14]).

Это разделение в значительной мере условно. Для получения численных результатов исследования второго направления комбинируются с современными методами теории функционала плотности (density functional theory – DFT), а расчетные методы опираются на симметричный анализ. В *ab initio* расчетах на основе DFT используется столько приближений (особенно для обменно-корреляционного потенциала) и подгоночных параметров, что, строго говоря, эти расчеты уже мало отличаются от полуэмпирических [6].

В предыдущих работах [15,16] на основе неэмпирической версии квантово-механической модели деформируемых и поляризуемых атомов (модель Толпыго, см. [17] и ссылки там) построена динамическая матрица с учетом трехчастичного взаимодействия за счет как перекрытия электронных оболочек, так и их деформации. Это позволило рассчитать для КИГ фононные частоты в нужных точках зоны Бриллюэна и, используя метод Чади–Коэна, энергию нулевых колебаний в широком интервале давлений.

Цель настоящей работы – основываясь на результатах [15,16], рассчитать удельную теплоемкость и температуру Дебая кристаллических ГЦК-Ne и Ag, а также исследовать влияние на эти характеристики трехчастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания и деформации электронных оболочек атомов в парном и трехчастичном приближениях в широком интервале значений давления и температуры. Для того чтобы количественно оценить эффективные вклады в работе будут использованы четыре модели: 1) модель МЗ, основанная на парном взаимодействии в короткодействующем потенциале отталкивания [18]; 2) МЗа – к парному взаимодействию добавляется деформация электронных оболочек атома в парном приближении [18]; 3) МТ₀ – к парному взаимодействию добавляются трехчастичные силы за счет перекрытия электронных оболочек; 4) МТ₂ – к парному взаимодействию добавляются трехчастичные силы за счет перекрытия электронных оболочек и деформация электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях.

1. Термодинамические свойства с учетом трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек

Энергия связи E_{coh} и решеточная теплоемкость при постоянном объеме C_V в гармоническом приближении описываются формулами

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

$$n_{\lambda}(\mathbf{k}) = \left[\exp \left(\frac{\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k})}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1},$$

где N_A – число Авогадро, $\Omega = 2a^3$ – объем элементарной ячейки для КИГ в ГЦК-фазе (a – параметр решетки, равный половине ребра куба), \mathbf{k} – безразмерный волновой вектор, k_B – постоянная Больцмана;

$$C_V = \frac{R\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3 k \left[\left(\frac{\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k})}{k_B T} \right)^2 n_{\lambda}(\mathbf{k}) (n_{\lambda}(\mathbf{k}) + 1) \right], \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

При низких температурах $T \ll \theta_D$ (θ_D – температура Дебая при $T = 0$) C_V очень мала и пропорциональна T^3 . Поэтому для сравнения теории с экспериментом удобно рассчитывать величину

$$\theta(T) = \left(\frac{12\pi^4}{5} \right)^{1/3} T \left(\frac{R}{C_V} \right)^{1/3}. \quad (3)$$

Нетрудно заметить, что при $T = 0$ наблюдаем $\theta(0) = \theta_D$.

Для нахождения фононных частот в любой точке зоны Бриллюэна необходимо построить динамическую матрицу [15]. В модели Толпыго помимо смещений остовов, описываемых компонентами дипольного момента $p_{\alpha} = eu_{\alpha}$, введены внутренние степени свободы \mathbf{P} , характеризующие состояния электронных оболочек. Поэтому для определения собственных частот имеются две группы уравнений:

$$M \omega_{\lambda \mathbf{k}}^2 p_{\alpha} = \sum_{\beta} (A_{\alpha\beta} p_{\beta} + B_{\alpha\beta} P_{\beta}), \quad (4)$$

$$m \omega_{\lambda \mathbf{k}}^2 P_{\alpha} = \sum_{\beta} (B_{\beta\alpha}^* p_{\beta} + C_{\alpha\beta} P_{\beta}), \quad (5)$$

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

$$D = \begin{pmatrix} D^{(1)} & D^{(2)} \\ D^{(2)} & D^{(3)} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

каждый элемент которой представляет собой матрицу 3×3 :

$$D^{(1)} = \begin{pmatrix} A_{11}(\mathbf{k}) & A_{12}(\mathbf{k}) & A_{13}(\mathbf{k}) \\ A_{21}(\mathbf{k}) & A_{22}(\mathbf{k}) & A_{23}(\mathbf{k}) \\ A_{31}(\mathbf{k}) & A_{32}(\mathbf{k}) & A_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$D^{(2)} = \begin{pmatrix} B_{11}(\mathbf{k}) & B_{12}(\mathbf{k}) & B_{13}(\mathbf{k}) \\ B_{21}(\mathbf{k}) & B_{22}(\mathbf{k}) & B_{23}(\mathbf{k}) \\ B_{31}(\mathbf{k}) & B_{32}(\mathbf{k}) & B_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (8)$$

$$D^{(3)} = \begin{pmatrix} C_{11}(\mathbf{k}) & C_{12}(\mathbf{k}) & C_{13}(\mathbf{k}) \\ C_{21}(\mathbf{k}) & C_{22}(\mathbf{k}) & C_{23}(\mathbf{k}) \\ C_{31}(\mathbf{k}) & C_{32}(\mathbf{k}) & C_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Для получения частоты нужной размерности каждый элемент матрицы необходимо умножить на размерный множитель $2\lambda = e^2/a^3$ (e – заряд электрона). Тогда

$$A_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left\{ \delta_{\alpha\beta} \left[(H_0 + \delta H) \mu(\mathbf{k}) + (G_0 + \delta G) v_\alpha(\mathbf{k}) + F \xi(\mathbf{k}) + E \zeta_\alpha(\mathbf{k}) + V_t \vartheta_\alpha(\mathbf{k}) \right] + \right. \\ \left. + (1 - \delta_{\alpha\beta}) (G_0 + \delta G) \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) + B \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right\}, \quad (10)$$

$$B_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[\delta_{\alpha\beta} (h \mu(\mathbf{k}) + g v_\alpha(\mathbf{k})) + (1 - \delta_{\alpha\beta}) g \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right], \quad (11)$$

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[\delta_{\alpha\beta} A^{-1} - \phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right], \quad (12)$$

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

В формулах (10)–(12) $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера; $H_0(a\sqrt{2})$, $G_0(a\sqrt{2})$ – соответственно первая и вторая производные короткодействующего парного потенциала отталкивания для равновесных расстояний первых соседей; $F = H_0(2a)$, $E = G_0(2a)$ – то же для вторых соседей; параметры δG , δH и V_t описывают трехчастичные короткодействующие силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек (недеформированных) атомов (см. [17] и ссылки там); B определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса; h и g – параметры деформации электронных оболочек атомов дипольного типа; $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ – функции \mathbf{k} , происходящие от ван-дер-ваальсовых сил; $\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ – коэффициенты электрического поля, вызванного системой диполей \mathbf{P}^l ; A – безразмерная поляризуемость атома.

Деформация электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях описывается элементами матрицы $D^{(2)}$ (пара-

метры g и h [19]). Таким образом, диагонализация динамической матрицы D даст нам фононные частоты в любой точке зоны Бриллюэна.

Для вычисления интегралов по зоне Бриллюэна можно использовать метод Чади–Коэна [20]. Сущность этого метода состоит в замене интеграла по зоне Бриллюэна суммой значений подынтегральной функции в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами [21].

В работе [20] 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:

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} [3f(\mathbf{k}_1) + f(\mathbf{k}_2)], \quad \mathbf{k}_1 = \left[\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right], \quad \mathbf{k}_2 = \left[\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right]. \quad (13)$$

Чтобы получить необходимую точность в расчетах, нужно знать значения функции $f(\mathbf{k})$ в большом числе точек \mathbf{k} .

Точки \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 используются в [20] для генерирования десяти устойчивых точек главного значения, по которым среднее $f(\mathbf{k})$ по зоне определяется с высокой степенью точности. Координаты и соответствующие веса α_i этих точек для ГЦК-структуры имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \left[\frac{7}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_1 = \frac{3}{16}; \quad \mathbf{k}_2 = \left[\frac{7}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right]; \quad \alpha_2 = \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_3 &= \left[\frac{5}{8}; \frac{5}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_3 = \frac{3}{32}; \quad \mathbf{k}_4 = \left[\frac{5}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8} \right]; \quad \alpha_4 = \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_5 &= \left[\frac{5}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_5 = \frac{3}{16}; \quad \mathbf{k}_6 = \left[\frac{5}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right]; \quad \alpha_6 = \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_7 &= \left[\frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8} \right], \quad \alpha_7 = \frac{1}{32}; \quad \mathbf{k}_8 = \left[\frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right]; \quad \alpha_8 = \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_9 &= \left[\frac{3}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_9 = \frac{3}{32}; \quad \mathbf{k}_{10} = \left[\frac{1}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right]; \quad \alpha_{10} = \frac{1}{32}. \end{aligned} \quad (14)$$

В работе [22] использовались 408 точек главного значения для расчета теплоемкости и тепловых колебаний решетки КИГ при нулевом давлении в классической модели Толпыго М1 (параметры теории определяются эмпирически из минимума среднеквадратичного отклонения для $\omega_{\lambda\mathbf{k}}$).

2. Решеточная теплоемкость

На рис. 1 представлена температурная зависимость решеточной теплоемкости при постоянном объеме C_V/R для ГЦК-Ne и Ar при нулевом давлении. Экспериментальные зависимости приведены как пересчитанные по значениям теплоемкости при постоянном давлении C_p [23–26], так и измеренные непосредственно (Ar) [27]. Из рис. 1 видно, что до $T \sim 10$ К для Ne и на всем

Таблица 1

Температурная зависимость C_V/R и относительная погрешность γ_i
кристаллических Ne и Ar при $p = 0$

T, K	C_V/R					$\gamma_i, \%$			
	Exp	MT ₂	MT ₀	M3a	M3	MT ₂	MT ₀	M3a	M3
Ne									
3	0.016	0.011	0.011	0.009	0.009	34.229	34.229	44.653	44.653
4	0.041	0.031	0.031	0.026	0.026	26.447	26.495	38.111	38.111
5	0.091	0.067	0.067	0.056	0.056	26.334	26.411	38.481	38.514
6	0.162	0.126	0.126	0.105	0.105	22.595	22.694	35.307	35.375
7	0.253	0.208	0.207	0.175	0.175	17.785	17.908	30.784	30.875
8	0.366	0.310	0.310	0.264	0.264	15.118	15.260	27.798	27.913
9	0.490	0.429	0.428	0.369	0.368	12.379	12.538	24.620	24.757
10	0.606	0.558	0.557	0.485	0.484	7.971	8.146	19.930	20.087
11	0.778	0.692	0.691	0.609	0.607	11.062	11.234	21.781	21.940
12	0.930	0.827	0.826	0.735	0.734	11.004	11.176	20.936	21.102
13	1.078	0.961	0.959	0.861	0.860	10.861	11.030	20.069	20.236
14	1.208	1.089	1.087	0.985	0.983	9.784	9.951	18.409	18.578
15	1.327	1.212	1.210	1.105	1.103	8.619	8.782	16.709	16.878
16	1.432	1.328	1.326	1.219	1.217	7.267	7.425	14.875	15.043
17	1.532	1.437	1.435	1.328	1.325	6.204	6.357	13.344	13.508
18	1.628	1.539	1.536	1.430	1.427	5.512	5.658	12.193	12.353
19	1.719	1.633	1.631	1.526	1.523	4.984	5.123	11.233	11.387
20	1.798	1.720	1.718	1.615	1.612	4.320	4.453	10.181	10.330
21	1.894	1.801	1.799	1.698	1.696	4.915	5.040	10.349	10.491
22	1.984	1.876	1.873	1.776	1.773	5.477	5.595	10.523	10.658
23	2.053	1.945	1.942	1.848	1.845	5.279	5.391	10.010	10.139
24	2.083	2.008	2.006	1.914	1.912	3.595	3.703	8.107	8.232
						11.897	12.027	20.836	20.962
Ar									
10	0.396	0.404	0.402	0.348	0.348	2.162	1.712	12.036	12.165
15	0.963	0.966	0.961	0.875	0.873	0.266	0.233	9.208	9.368
20	1.464	1.468	1.461	1.371	1.369	0.262	0.168	6.350	6.496
25	1.841	1.843	1.837	1.755	1.753	0.100	0.243	4.677	4.798
30	2.106	2.112	2.106	2.036	2.034	0.276	0.003	3.308	3.406
35	2.307	2.304	2.299	2.240	2.238	0.139	0.356	2.893	2.973
40	2.442	2.443	2.438	2.389	2.388	0.050	0.126	2.135	2.199
45	2.522	2.546	2.542	2.501	2.499	0.936	0.791	0.847	0.901
50	2.588	2.624	2.620	2.585	2.584	1.362	1.241	0.114	0.160
55	2.633	2.683	2.681	2.651	2.650	1.926	1.822	0.683	0.644
60	2.652	2.730	2.728	2.702	2.701	2.959	2.870	1.893	1.859
65	2.658	2.768	2.766	2.743	2.743	4.136	4.058	3.210	3.180
70	2.678	2.798	2.796	2.777	2.776	4.471	4.404	3.665	3.640
75	2.704	2.823	2.821	2.804	2.803	4.414	4.354	3.708	3.685
80	2.729	2.844	2.842	2.827	2.826	4.201	4.148	3.579	3.559
83	2.794	2.854	2.853	2.838	2.838	2.161	2.113	1.593	1.575
						1.864	1.790	3.744	3.788

Примечания к табл. 1:

1. Экспериментальные данные взяты для Ne из работы [26], для Ar из [25].
2. Погрешность рассчитана по формуле $\gamma_i = \frac{|C_{Vi} - C_{V_{\text{exp}}|}{C_{V_{\text{exp}}}} \cdot 100\%$.
3. Средние значения γ_i приведены полужирным шрифтом (то же в табл. 2 и 3).

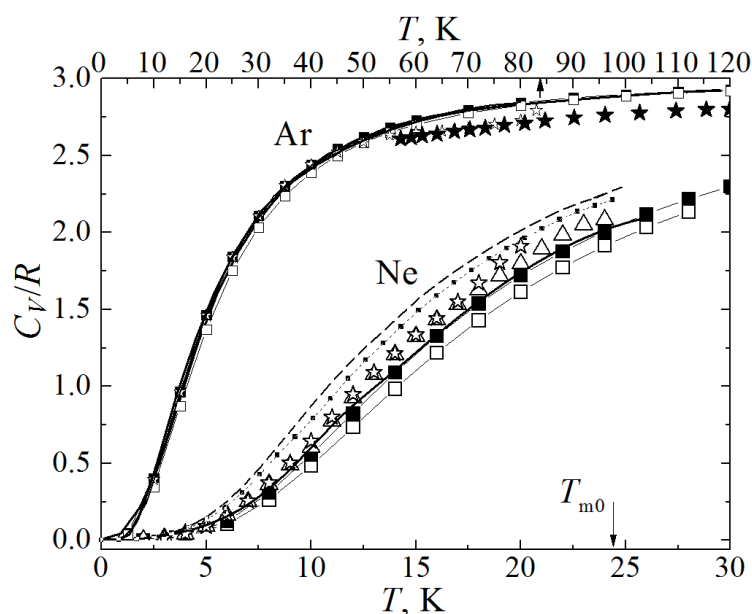


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости C_V/R кристаллических Ne и Ar при $p = 0$: \blacksquare , \square — наши расчеты в моделях соответственно MT_2 и $M3a$; — — — расчет в классической модели Толпыго (M1) [22]; — — — и \cdots — расчеты на основе соответственно потенциала LJ и расширенного потенциала ELJ Леннард-Джонса [28]; \star — экспериментальные данные, полученные по C_p для Ne [24] и для Ar [25]; Δ — то же для Ne [26]; \star — прямое измерение для Ar [27]. Стрелками отмечены температуры плавления $T_{m0} = 24.6$ K для Ne [34] и $T_{m0} = 83.8$ K для Ar [35]

интервале температуры для Ar все теоретические расчеты близки между собой и хорошо согласуются с экспериментом. В сжатом Ne в области температур от 10 K до температуры плавления T_{m0} наилучшее согласие с экспериментом дают расчеты в модели M1 (с параметрами из [22]) и наши расчеты в модели MT_2 . Также близки к эксперименту расчеты [28] на основе расширенного *ab initio* двухчастичного потенциала Леннард-Джонса (extended Lennard-Jones potential – ELJ) [29].

Как следует из рис. 1, величина C_V/R , рассчитанная с учетом трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек и деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях (MT_2), практически накладывается на расчет в модели M1, приближая его к экспериментальным значениям по сравнению с расчетами в модели $M3a$.

Более детально рассмотрим согласие результатов наших расчетов величины C_V/R с экспериментальными данными [25,26] и представленными в табл. 1 для сжатых Ne и Ag. Сравнивая погрешности (относительно эксперимента) моделей γ_{MT_2} и γ_{M3} , видим, что вклады трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек атомов и деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях (MT_2) уменьшают погрешность в среднем на $\sim 9\%$ в Ne и на $\sim 2\%$ в Ag. Следует отметить, что в кристаллическом Ag расчеты в моделях MT_2 и MT_0 лучше согласуются с экспериментальными данными на интервале температур от 10 до 45 K. Таким образом, учет трехчастичных сил в Ag важен даже при нулевом давлении и низкой температуре.

Температурные зависимости удельной теплоемкости C_V/R , рассчитанной в моделях MT_2 и $M3$ при различных сжатиях $u = \Delta V/V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, где V_0 – объем при $p = 0$), показаны на рис. 2. Видно, что с ростом сжатия значения C_V уменьшаются в соответствующих температурных интервалах. Они не достигают предельного значения $3R$, а также изменяется вид кривой как в одной, так и в другой модели. Кроме того, с ростом сжатия трехчастичное взаимодействие и деформация электронных оболочек атомов несколько повышают значения теплоемкости даже в недеформированных кристаллах Ne и Ag.

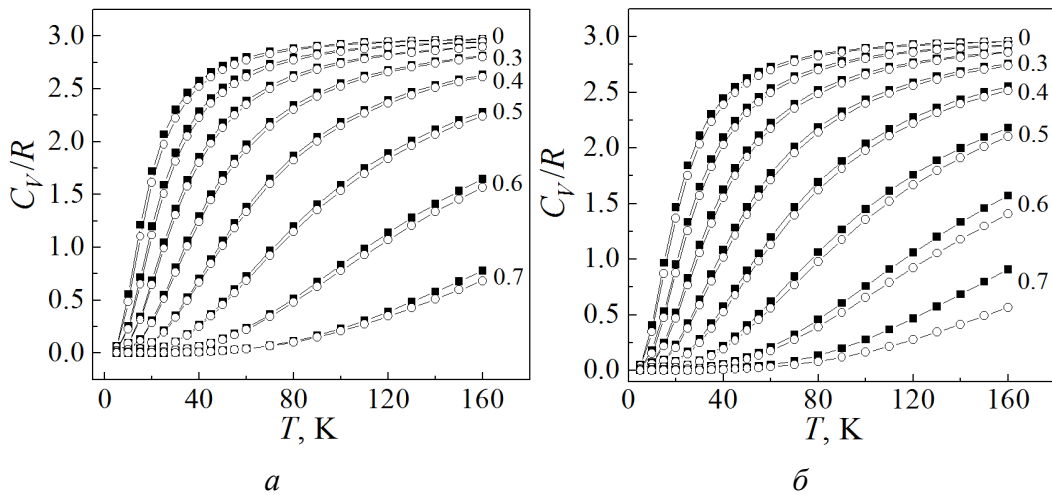


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости C_V/R кристаллических Ne (а) и Ag (б) при различных сжатиях u : \circ — наши расчеты в моделях соответственно $M3$ и MT_2

Расчет удельной теплоемкости C_V/R в моделях MT_2 , MT_0 , $M3a$ и $M3$ в интервале температур от 25 до 400 K при различных сжатиях для кристаллических Ne и Ag более детально представлен в табл. 2. Количественный анализ среднего значения удельной теплоемкости C_V/R (при температуре от 25 до 400 K) в интервале сжатия от 0 до 0.7 ($p = 169.6$ GPa) для Ne и от 0 до 0.6 ($p = 97.9$ GPa) для Ag показал, что вклад деформации электронных оболочек дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях увеличивается от

0.03 до 6.6% в Ne и от 0.08 до 7.7% в Ar, вклад трехчастичных сил, связанных с перекрытием электронных оболочек, – от 1 до 3% в Ne и от 1 до 7.4% в Ar, а вклад обоих видов трехчастичных сил, обязанных как перекрытию, так и деформации электронных оболочек, – от 1 до 5.7% в Ne и от 1.1 до 12.3% в Ar.

Таблица 2

Температурная зависимость C_V/R в моделях MT_2 , MT_0 , $M3a$, $M3$ и относительные вклады трехчастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях γ_i (%) при различных степенях сжатия для ГЦК- Ne и Ar

T, K		C_V/R										
		MT ₂			MT ₀			M3a			M3	
		u										
		0	0.3	0.7	0	0.3	0.7	0	0.3	0.7	0	0.3
Ne												
25	2.068	0.548	0.001	2.065	0.545	0.001	1.976	0.525	0.001	1.974	0.513	0.00
30	2.300	0.807	0.003	2.298	0.803	0.003	2.225	0.782	0.003	2.223	0.763	0.003
35	2.460	1.061	0.006	2.458	1.055	0.006	2.398	1.036	0.006	2.396	1.011	0.006
40	2.573	1.294	0.011	2.571	1.287	0.010	2.522	1.271	0.010	2.520	1.242	0.010
45	2.655	1.502	0.016	2.653	1.494	0.016	2.612	1.480	0.016	2.611	1.449	0.015
50	2.715	1.682	0.023	2.714	1.675	0.022	2.680	1.663	0.023	2.679	1.631	0.022
55	2.762	1.838	0.032	2.761	1.830	0.031	2.731	1.821	0.032	2.730	1.789	0.030
60	2.798	1.972	0.043	2.797	1.964	0.041	2.772	1.956	0.044	2.771	1.926	0.040
70	2.850	2.185	0.072	2.849	2.178	0.069	2.830	2.172	0.076	2.829	2.144	0.066
80	2.884	2.342	0.113	2.883	2.336	0.107	2.868	2.332	0.121	2.868	2.307	0.103
90	2.908	2.460	0.166	2.907	2.455	0.155	2.895	2.452	0.179	2.895	2.431	0.151
100	2.925	2.551	0.231	2.924	2.546	0.214	2.915	2.544	0.250	2.914	2.525	0.208
110	2.938	2.621	0.307	2.937	2.617	0.281	2.929	2.615	0.332	2.929	2.599	0.274
120	2.947	2.676	0.391	2.947	2.673	0.356	2.940	2.671	0.422	2.940	2.657	0.348
130	2.955	2.721	0.483	2.955	2.718	0.436	2.949	2.716	0.520	2.949	2.704	0.427
140	2.961	2.757	0.579	2.961	2.754	0.520	2.956	2.753	0.621	2.956	2.742	0.510
150	2.966	2.786	0.678	2.966	2.784	0.606	2.962	2.783	0.725	2.961	2.773	0.596
160	2.970	2.811	0.779	2.970	2.809	0.693	2.966	2.808	0.828	2.966	2.799	0.683
200	2.981	2.877	1.166	2.981	2.875	1.038	2.978	2.875	1.222	2.978	2.869	1.027
300	2.992	2.944	1.882	2.991	2.944	1.726	2.990	2.943	1.931	2.990	2.941	1.717
400	2.995	2.968	2.282	2.995	2.968	2.150	2.995	2.968	2.318	2.995	2.966	2.144

Продолжение табл. 2

T, K		C_V/R										
		MT ₂			MT ₀			M3a			M3	
		u										
		0	0.3	0.6	0	0.3	0.6	0	0.3	0.6	0	0.3
Ar												
25	1.843	0.420	0.012	1.837	0.416	0.012	1.755	0.382	0.010	1.753	0.380	0.010
30	2.112	0.638	0.023	2.106	0.630	0.022	2.036	0.590	0.019	2.034	0.587	0.019
35	2.304	0.864	0.037	2.299	0.852	0.036	2.240	0.808	0.032	2.238	0.804	0.031
40	2.443	1.081	0.058	2.438	1.066	0.055	2.389	1.023	0.049	2.388	1.017	0.048
45	2.546	1.283	0.084	2.542	1.266	0.080	2.501	1.224	0.072	2.499	1.217	0.071
50	2.624	1.466	0.118	2.620	1.447	0.112	2.585	1.407	0.102	2.584	1.400	0.100
55	2.683	1.629	0.159	2.681	1.609	0.150	2.651	1.572	0.138	2.650	1.565	0.135
60	2.730	1.772	0.208	2.728	1.753	0.195	2.702	1.718	0.180	2.701	1.711	0.177
70	2.798	2.008	0.323	2.796	1.989	0.300	2.777	1.960	0.283	2.776	1.953	0.276
80	2.844	2.189	0.458	2.842	2.171	0.421	2.827	2.146	0.403	2.826	2.140	0.392
90	2.875	2.328	0.605	2.874	2.312	0.552	2.862	2.291	0.536	2.861	2.285	0.520
100	2.898	2.436	0.758	2.897	2.422	0.689	2.887	2.404	0.675	2.887	2.399	0.654
110	2.916	2.521	0.910	2.915	2.509	0.825	2.906	2.493	0.816	2.906	2.489	0.790
120	2.929	2.589	1.059	2.928	2.578	0.960	2.921	2.565	0.955	2.921	2.561	0.924
130	2.939	2.644	1.200	2.939	2.634	1.089	2.932	2.623	1.090	2.932	2.619	1.054
140	2.948	2.689	1.333	2.947	2.680	1.213	2.942	2.670	1.218	2.941	2.667	1.178
150	2.954	2.726	1.457	2.954	2.718	1.330	2.949	2.709	1.339	2.949	2.706	1.297
160	2.960	2.757	1.571	2.959	2.750	1.440	2.955	2.742	1.452	2.955	2.739	1.408
200	2.974	2.841	1.940	2.974	2.836	1.807	2.971	2.831	1.827	2.971	2.829	1.781
300	2.988	2.928	2.444	2.988	2.925	2.347	2.987	2.923	2.367	2.987	2.922	2.331
400	2.993	2.959	2.667	2.993	2.958	2.601	2.993	2.956	2.615	2.993	2.956	2.591

Продолжение табл. 2

T, K	γ_1			γ_2			γ_3		
	u								
	0	0.3	0.7	0	0.3	0.7	0	0.3	0.3
Ne									
25	0.139	0.525	1.835	4.483	6.178	7.921	4.628	4.299	13.265
30	0.107	0.571	1.974	3.290	5.141	6.667	3.400	3.176	10.320
35	0.084	0.573	1.951	2.503	4.308	5.308	2.589	2.394	7.547
40	0.067	0.547	2.023	1.962	3.641	4.637	2.030	1.846	5.164
45	0.054	0.509	2.411	1.576	3.102	4.164	1.631	1.456	2.934
50	0.045	0.466	2.801	1.292	2.664	3.928	1.337	1.173	0.785
55	0.038	0.422	3.275	1.077	2.306	3.769	1.115	0.962	1.087
60	0.032	0.382	3.743	0.911	2.011	3.679	0.943	0.802	2.690
70	0.024	0.313	4.659	0.676	1.561	3.527	0.700	0.581	5.071
80	0.018	0.257	5.635	0.521	1.241	3.313	0.539	0.439	6.514
90	0.015	0.213	6.729	0.413	1.008	3.052	0.428	0.343	7.262
100	0.012	0.179	7.871	0.336	0.832	2.786	0.348	0.276	7.554
110	0.010	0.152	8.979	0.278	0.698	2.526	0.288	0.227	7.551
120	0.008	0.131	9.980	0.234	0.594	2.280	0.242	0.189	7.369
130	0.007	0.113	10.828	0.200	0.510	2.061	0.207	0.161	7.079
140	0.006	0.099	11.494	0.172	0.443	1.862	0.179	0.138	6.736
150	0.005	0.087	11.981	0.150	0.388	1.685	0.156	0.120	6.365
160	0.005	0.077	12.296	0.132	0.343	1.528	0.137	0.105	5.992
200	0.003	0.051	12.274	0.085	0.222	1.062	0.088	0.067	4.630
300	0.001	0.023	9.023	0.038	0.100	0.511	0.039	0.030	2.521
400	0.001	0.013	6.157	0.021	0.057	0.295	0.022	0.017	1.531
	0.032	0.272	6.57	0.97	7.78	3.2	1	0.9	5.7

T, K	γ_1			γ_2			γ_3		
	u								
	0	0.3	0.6	0	0.3	0.6	0	0.3	0.6
Ar									
25	0.344	1.111	2.912	4.784	9.316	17.383	5.012	10.082	19.748
30	0.273	1.316	3.731	3.530	7.358	14.958	3.706	8.245	17.951
35	0.217	1.413	4.404	2.697	5.900	13.977	2.836	6.837	17.393
40	0.176	1.423	4.877	2.120	4.813	13.369	2.232	5.743	17.063
45	0.144	1.379	5.215	1.708	3.988	12.729	1.798	4.880	16.639
50	0.120	1.305	5.556	1.402	3.353	11.984	1.478	4.190	16.115
55	0.101	1.217	5.967	1.171	2.853	11.166	1.234	3.629	15.577
60	0.087	1.125	6.459	0.992	2.455	10.331	1.046	3.168	15.086
70	0.065	0.949	7.586	0.737	1.869	8.734	0.778	2.466	14.254
80	0.051	0.798	8.667	0.569	1.466	7.349	0.600	1.966	13.566
90	0.040	0.674	9.515	0.452	1.179	6.201	0.476	1.600	12.914
100	0.033	0.572	10.064	0.367	0.968	5.264	0.387	1.325	12.249
110	0.027	0.491	10.325	0.304	0.809	4.501	0.321	1.113	11.560
120	0.023	0.424	10.347	0.256	0.685	3.878	0.270	0.947	10.860
130	0.020	0.369	10.188	0.219	0.587	3.367	0.231	0.816	10.165
140	0.017	0.324	9.900	0.189	0.509	2.944	0.199	0.709	9.487
150	0.015	0.286	9.530	0.165	0.445	2.594	0.174	0.622	8.840
160	0.013	0.255	9.110	0.145	0.393	2.300	0.153	0.550	8.227
200	0.008	0.168	7.334	0.093	0.254	1.503	0.098	0.357	6.182
300	0.004	0.077	4.150	0.041	0.114	0.680	0.044	0.161	3.273
400	0.002	0.044	2.550	0.023	0.064	0.385	0.024	0.091	1.966
	0.08	0.75	7.07	1.05	2.35	7.41	1.1	2.83	12.34

Примечания:

1. $\gamma_1 = \frac{|C_V(MT_0) - C_V(MT_2)|}{C_V(MT_0)} \cdot 100\%$ – вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях.
2. $\gamma_2 = \frac{|C_V(M3) - C_V(MT_0)|}{C_V(M3)} \cdot 100\%$ – вклад трехчастичных сил, связанных с перекрытием электронных оболочек.
3. $\gamma_3 = \frac{|C_V(M3a) - C_V(MT_2)|}{C_V(M3a)} \cdot 100\%$ – вклад обоих видов трехчастичных сил, связанных как перекрытию, так и деформации электронных оболочек.

3. Температура Дебая

Температурная зависимость температуры Дебая θ в кристаллических Ne и Ar при разных давлениях, которая рассчитывалась по формуле (3), представлена на рис. 3. Сопоставление расчетных значений $\theta(T)$ при нулевом давлении с расчетом по экспериментальным данным [25,26] показывает правильность общего хода этой величины в температурном интервале от 3 до 24 K для Ne, а также от 10 до 83 K для Ar. Это свидетельствует о том, что теория правильно передает значения $\omega_{\text{лк}}$ на начальном участке кривых, в первую очередь для поперечных (низких) частот.

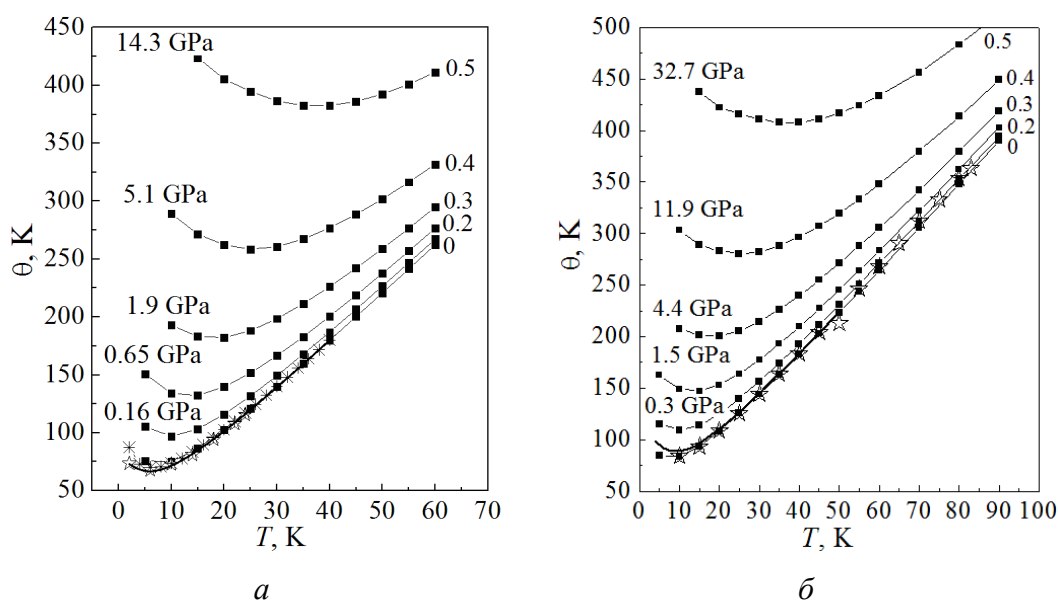


Рис. 3. Температурная зависимость температуры Дебая θ кристаллических Ne (a) и Ar (б) при различных сжатиях u : —■— — наш расчет в модели MT_2 ; ☆ — экспериментальные данные для Ne [26] и Ar [25]; ---- * ----, — — расчеты в модели M1 соответственно по 10 [36] и 408 [22] точкам в схеме Чади–Коэна

В табл. 3 представлены значения относительной погрешности γ и температуры Дебая $\theta(T)$ при нулевом давлении, рассчитанной в моделях MT_2 , MT_0 , M3a, M3 и по экспериментальным данным. Как видим, относительная погрешность наших расчетов в моделях M3a и M3 по сравнению с экспериментальными данными для Ne при низких температурах $T \leq 5$ K достаточно велика (22% при 3 K) и уменьшается с повышением температуры. Учет трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек и деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях (MT_2) улучшает согласие с экспериментом и дает наименьшую погрешность (15% при 3 K, среднее значение $\gamma_{MT_2} = 4.5\%$). Результаты расчета величины $\theta(T)$ для кристаллического Ar с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек атома (MT_2) очень хорошо согласуются с экспериментальными данными, средняя погрешность меньше 1%.

Таблица 3

Температурная зависимость температуры Дебая θ и относительная погрешность γ_i кристаллических Ne и Ar при $p = 0$

T, K	θ , K					γ_i , %			
	Exp	MT ₂	MT ₀	M3a	M3	MT ₂	MT ₀	M3a	M3
Ne									
3	73.165	84.131	84.142	89.124	89.104	14.988	15.003	21.813	21.785
4	71.176	78.851	78.871	83.517	83.519	10.783	10.811	17.338	17.341
5	68.468	75.810	75.836	80.502	80.518	10.723	10.761	17.576	17.600
6	67.752	73.790	73.821	78.338	78.364	8.912	8.958	15.625	15.663
7	68.219	72.821	72.857	77.121	77.155	6.745	6.798	13.049	13.098
8	68.920	72.791	72.832	76.824	76.865	5.616	5.676	11.468	11.527
9	70.349	73.517	73.562	77.299	77.346	4.503	4.567	9.879	9.946
10	72.790	74.834	74.881	78.388	78.439	2.808	2.873	7.691	7.761
11	73.673	76.609	76.658	79.959	80.014	3.986	4.052	8.533	8.607
12	75.742	78.743	78.794	81.911	81.968	3.962	4.029	8.145	8.220
13	78.113	81.165	81.216	84.169	84.227	3.907	3.973	7.753	7.827
14	80.990	83.818	83.870	86.673	86.733	3.492	3.556	7.017	7.091
15	84.097	86.662	86.714	89.382	89.442	3.050	3.112	6.284	6.355
16	87.438	89.664	89.715	92.260	92.321	2.546	2.605	5.515	5.585
17	90.840	92.800	92.850	95.282	95.342	2.158	2.213	4.890	4.957
18	94.250	96.048	96.098	98.425	98.485	1.908	1.961	4.430	4.493
19	97.714	99.394	99.442	101.674	101.733	1.719	1.768	4.052	4.113
20	101.321	102.823	102.871	105.013	105.071	1.483	1.530	3.644	3.701
21	104.554	106.325	106.372	108.432	108.489	1.694	1.739	3.709	3.763
22	107.848	109.892	109.937	111.920	111.976	1.896	1.937	3.776	3.828
23	111.481	113.514	113.559	115.470	115.525	1.824	1.864	3.579	3.628
24	115.765	117.187	117.230	119.074	119.128	1.228	1.265	2.858	2.905
						4.542	4.593	8.574	8.627
Ar									
10	83.911	83.314	83.437	87.575	87.618	0.711	0.564	4.367	4.418
15	93.561	93.479	93.634	96.623	96.680	0.088	0.078	3.272	3.333
20	108.513	108.419	108.574	110.912	110.970	0.087	0.056	2.211	2.264
25	125.650	125.608	125.752	127.673	127.727	0.034	0.081	1.610	1.653
30	144.181	144.049	144.179	145.807	145.856	0.092	0.001	1.128	1.162
35	163.180	163.256	163.374	164.785	164.830	0.046	0.119	0.983	1.011
40	182.997	182.966	183.073	184.318	184.359	0.017	0.042	0.722	0.744
45	203.655	203.024	203.121	204.233	204.271	0.310	0.262	0.284	0.302
50	224.339	223.329	223.419	224.424	224.458	0.450	0.410	0.038	0.053
55	245.375	243.819	243.902	244.819	244.850	0.634	0.600	0.226	0.214
60	267.032	264.450	264.526	265.368	265.398	0.967	0.939	0.623	0.612
65	289.067	285.189	285.260	286.039	286.066	1.342	1.317	1.047	1.038
70	310.509	306.014	306.080	306.805	306.830	1.447	1.426	1.193	1.185
75	331.649	326.908	326.971	327.648	327.672	1.429	1.410	1.206	1.199
80	352.664	347.860	347.918	348.554	348.577	1.362	1.346	1.165	1.159
83	363.031	360.454	360.510	361.123	361.145	0.710	0.695	0.526	0.520
						0.608	0.584	1.288	1.304

Примечания:

1. Экспериментальные данные взяты для Ne из работы [26], для Ar – из [25].

2. Погрешность рассчитана по формуле $\gamma_i = \frac{|\theta_i - \theta_{\text{exp}}|}{\theta_{\text{exp}}} \cdot 100\%$.

Большая погрешность рассчитанных нами значений $\theta(T)$ для Ne по сравнению с экспериментом при температуре $T \leq 5$ К объясняется недостаточным числом точек Чади-Коэна [20] (см., напр., кривые ---- * ----, — на рис. 3,а). При температуре $T \geq 10$ К – это недостатки, связанные с приближениями моделей MT_2 , MT_0 , $M3a$ и $M3$. Кроме того, необходимо принимать во внимание, что в неоне квантовые эффекты сравнительно велики, и модель Дебая (3), хорошо описывающая свойства в классических кристаллах, недостаточна.

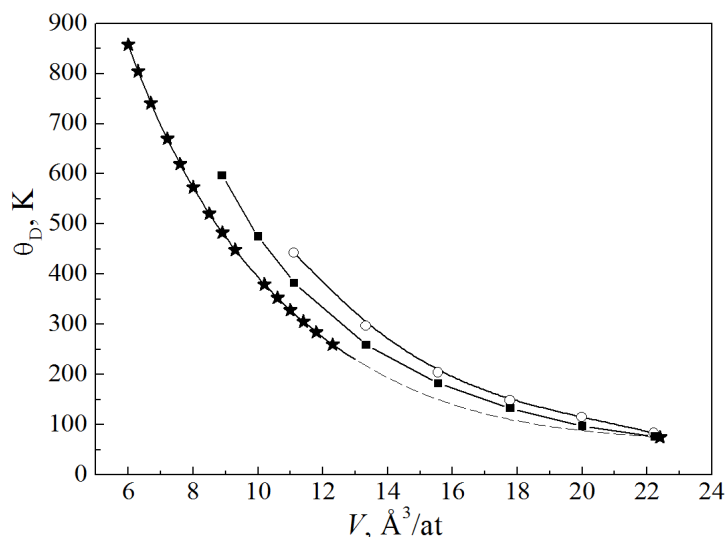


Рис. 4. Зависимость температуры Дебая θ от объема V для кристаллического Ne: —■—, —○— — наши расчеты в моделях соответственно MT_2 и $M3$; ★ — эксперимент [30]; ---- — проведенная нами экстраполяция к экспериментальному значению $\theta_D = 75$ К при $V_0 = 22.234 \text{ \AA}^3/\text{at}$

На рис. 4 представлена рассчитанная нами для сжатого Ne зависимость температуры Дебая от объема до сжатия $u = 0.6$ ($p = 44.67$ GPa) в модели MT_2 и до сжатия $u = 0.5$ ($p = 14.3$ GPa) в модели $M3$. Как видно, учет трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях улучшают согласие с экспериментом [30]. К сожалению, для кристаллического Ag зависимости экспериментальных данных температуры Дебая от объема нам не известны.

Заключение

В настоящее время пока мало экспериментальных и теоретических результатов по динамике решетки КИГ при высоких давлениях. Неэмпирические расчеты C_V/R при $p = 0.5, 1$ и 4 GPa проводились в рамках DFT в приближении локальной плотности (см. [31,32] и ссылки там) только для Хе.

В работе [28] представлены эмпирические расчеты фононного спектра при нулевом давлении для Ne, Ar и Kr с использованием так называемого расширенного потенциала Леннард-Джонса, полученного в работе [29].

В статье [33] приведены аналитические выражения для энергии нулевых колебаний, вклада ангармоничности в энергию связи и параметра Грюнайзена в модели Эйнштейна для всего ряда КИГ. Авторы отмечают, что в настоящее время остается много нерешенных вопросов, для ответа на которые необходимо найти приближенную аналитическую формулу для динамической матрицы потенциала ELJ, включающую фононную дисперсию и трехчастичный потенциал и применимую при высоком давлении.

В настоящей работе на основе полученных фононных частот для кристаллических неона и аргона [15,16] как под давлением, так и при его отсутствии рассчитаны температурные зависимости решеточной теплоемкости и температуры Дебая, а также исследовано влияние на них трехчастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания и деформации электронных оболочек атомов в парном и трехчастичном приближениях.

Из сравнения результатов расчетов в моделях MT_2 и $M3a$ (рис. 1, 3) видно, что вклад трехчастичных сил, обусловленных перекрытием и деформацией электронных оболочек, приводит к улучшению согласия с экспериментальными данными. Вклад трехчастичных сил и деформации электронных оболочек дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях в Ne и Ar заметен даже при нулевом давлении, причем в том температурном интервале, в котором C_V еще не приняла значение $2.99R$.

Как следует из табл. 1, относительные погрешности полученных нами результатов удельной теплоемкости и экспериментальных данных уменьшаются с увеличением температуры при нулевом давлении. Сравнение средних значений погрешностей расчетных моделей и эксперимента показывает, что вклад деформации в парном приближении уменьшает погрешность на 0.13% для Ne и на 0.04% для Ar (γ_{M3a} , γ_{M3}), учет трехчастичного взаимодействия, связанного с перекрытием электронных оболочек, – на 0.13% для Ne и на 0.07% для Ar (γ_{MT_2} , γ_{MT_0}), а вклад трехчастичных сил за счет как перекрытия, так и деформации – на 9% для Ne и 2% для Ar (γ_{MT_2} , γ_{M3a}).

Для нас крайне важно сравнить результаты расчетов на всех этапах в классической модели Толпыго (модель M1) [22] и неэмпирических (модели M3, M3a, MT_0 и MT_2) версиях. Близость результатов расчетов в моделях MT_0 и MT_2 энергии нулевых колебаний [15,16], удельной теплоемкости $C_V(T)$ и температуры Дебая свидетельствует, что вклад трехчастичных сил, обязанных перекрытию и деформации электронных оболочек атома, важен для легких КИГ. Кроме этого, можно сделать вывод, что вклад неучтенных нами квантовых и других эффектов при $p = 0$ в неэмпирической версии незначителен (см. рис. 1, 3).

Таким образом, полученные нами результаты расчета удельной теплоемкости и температуры Дебая для ГЦК-Ne и Ar с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях хорошо согласуются с экспериментом и близки к результатам расчета в классической модели Толпыго.

1. *R.J. Hemley, H.K. Ashcroft*, Phys. Today **51**, 26 (1998).
2. *H. Shimizu, N. Saitoh, S. Sasaki*, Phys. Rev. **B57**, 230 (1998).
3. *P. Schwerdtfeger, R. Tonner, G.E. Moyano, E. Pahl*, Angew. Chem. Int. Ed. **55**, 12200 (2016).
4. *L. Shulenburger, M.P. Desjarlais, T.R. Mattsson*, Phys. Rev. **B90**, 140104 (2014).
5. *C. Tian, F. Liu, L. Cai, H. Yuan, H. Chen, M. Zhong*, J. Chem. Phys. **143**, 174506 (2015).
6. *M.G. Medvedev, I.S. Bushmarinov, J. Sun, J.P. Perdew, K.A. Lyssenko*, Science **355**, 49 (2017).
7. *P. Schwerdtfeger, K.G. Steenbergen, E. Pahl*, Phys. Rev. **B95**, 214116 (2017).
8. *Ю.Э. Кумаев, А.Г. Панфилов, E.S. Tasci, M.I. Aroyo*, ФТТ **57**, 2228 (2015).
9. *R.A. Evarestov, Yu.E. Kitaev*, J. Appl. Cryst. **49**, 1572 (2016).
10. *Yu.A. Freiman, S.M. Tretyak*, Low Temp. Phys. **33**, 545 (2007).
11. *A. Grechnev, S.M. Tretyak, Yu.A. Freiman*, Low. Temp. Phys. **36**, 333 (2010).
12. *N.V. Krainyukova*, Low Temp. Phys. **37**, 435 (2011).
13. *И.О. Мачихина, В.Е. Холодовский*, Известия Самарского научного центра РАН **14**, 116 (2012).
14. *В.Ю. Бодряков*, ЖТФ **83**, 101 (2013).
15. *Е.А. Пилипенко, Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **29**, № 1, 64 (2019).
16. *Е.П. Троицкая, Е.А. Пилипенко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **30**, № 2, 39 (2020).
17. *Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФНТ **42**, 526 (2016).
18. *E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko*, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
19. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТТ **57**, 114 (2015).
20. *D.J. Chadi, M.L. Cohen*, Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
21. *A. Baldereschi*, Phys. Rev. **B7**, 5212 (1973).
22. *Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФНТ **5**, 1324 (1979).
23. *P. Flubacher, A. Leadbetter, J. Morrison*, Proc. Phys. Soc. **78**, 1449 (1961).
24. *D.N. Batchelder, D.L. Losee, R.O. Simmons*, Phys.Rev. **B162**, 767 (1967).
25. *R.K. Crawford, W.F. Lewis, W.B. Daniels*, J. Phys. **C9**, 1381 (1976).
26. *H. Fenichel, B. Serin*, Phys. Rev. **142**, 490 (1966).
27. *F. Haenster, K. Gamper, B. Serin*, J. Low Temp. Phys. **3**, 23 (1970).
28. *G.E. Moyano, P. Schwerdtfeger, K. Rosciszewski*, Phys. Rev. **B75**, 4101 (2007).
29. *P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R.P. Krawczyk, R. Tonner, G.E. Moyano*, Phys. Rev. **B73**, 4112 (2006).
30. *A. Dewaele, F. Datchi, P. Loubeyre, M. Mezouar*, Phys. Rev. **B77**, 094106 (2008).
31. *T. Tsuchiya, K. Kawamura*, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
32. *J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson*, Phys. Rev. Lett. **88**, 5504 (2002).
33. *P. Schwerdtfeger, A. Burrows, O.R. Smits*, arXiv:2012.05413v1 [cond-mat.mtrl-sci].
34. *Y. Endoh, G. Shirane, J. Scalapino, Jr.*, Phys. Rev. **B11**, 1681 (1975).
35. *Дж. Рейсланд*, Физика фононов, Мир, Москва (1975).
36. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФНТ **35**, 1041 (2009).

E.A. Pilipenko, Ie.Ie. Gorbenko

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIGHT RARE-GAS CRYSTALS WITH RESPECT TO THE THREE-BODY INTERACTION IN THE MODEL OF DEFORMABLE ATOMS

The thermodynamic properties of light rare-gas crystals Ne and Ar are studied ab initio in the deformable atom model. In the repulsion potential, in parallel to the three-body interaction related to the overlap of electron shells of an atom, the deformation of electron shells of dipole-type atoms is taken into account in the pair and three-body approximations. The specific heat capacity and the Debye temperature are calculated over wide range of pressures and temperatures with using a dynamic matrix on the base of nonempiric short-range repulsion potential and the integration over ten main-value points of the Chadi–Kohen method. The contributions of three-body forces related to both overlap and deformation of the electron shells of atoms are shown to increase the specific heat capacity of Ne and Ar crystals even at a zero pressure. The calculated temperature dependences agree well with the available experimental data and the calculations of other researchers.

Keywords: rare-gas crystals, three-body interaction, deformation of electron shells, phonon frequencies, specific heat capacity, Debye temperature, high pressure

Fig. 1. Temperature dependence of heat capacity C_V/R of crystal Ne and Ar at $p = 0$: —■—, —□— — our calculations in models MT₂ and M3a; — — calculation in classical model by Tolpygo (M1) [22]; — — — and ····· — calculations based on potential LJ and extended potential by Lennard-Johnes ELJ [28]; ☆ — experimental data for C_p in Ne [24] and Ar [25]; △ — the same for Ne [26]; ★ — direct measurement for Ar [27]. Arrows mark the melting temperature $T_{m0} = 24.6$ K for Ne [34] and $T_{m0} = 83.8$ K for Ar [35]

Fig. 2. Temperature dependence of heat capacity C_V/R of crystal Ne (a) and Ar (b) at varied compression u : —○—, —■— — our calculations in models M3 and MT₂

Fig. 3. Temperature dependence of Debye temperature θ of crystal Ne (a) and Ar (b) at varied compression u : —■— — our calculation in model MT₂; ☆ — experimental data for Ne [26] and Ar [25]; ---- * ----, — — calculation in model M1 by 10 [36] and 408 [22] points of Chadi–Kohen scheme, respectively

Fig. 4. Dependence of Debye temperature θ on volume V for crystal Ne: —■—, —○— — our calculations in models MT₂ and M3; ★ — experiment [30]; ---- — extrapolation to the experimental value $\theta_D = 75$ K at $V_0 = 22.234$ Å³/at

PACS: 05.70.Ln, 64.70.Kb

Л.С. Метлов^{1,2}, М.М. Гордей², А.Г. Петренко²

МЕГАПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ СПЛАВОВ В РАМКАХ НЕРАВНОВЕСНОЙ ЭВОЛЮЦИОННОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

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

²Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 9 ноября 2021 года

Подход неравновесной эволюционной термодинамики (НЭТ) обобщен для многокомпонентных сплавов и мартенситных превращений при обработке их методами мегапластической деформации (МПД). В частном случае исследуется совместная кинетика структурных дефектов и плотности растворяемого компонента в двухкомпонентных сплавах. Данные расчеты показывают наличие некоторого универсального стационарного состояния, к которому стремятся сплавы в процессе их обработки.

Ключевые слова: неравновесная эволюционная термодинамика, фазовые переходы, эволюция структурных дефектов, мегапластическая деформация

Введение

Неравновесная эволюционная термодинамика описывает дефектообразование в процессах обработки методами МПД металлов с поликристаллической структурой [1–3]. При этом предполагается, что фазовое состояние металла не изменяется или изменяется незначительно. В большинстве практически интересных случаев это условие выполняется, однако в последнее время все чаще обработке МПД стали подвергать сплавы, склонные к структурным фазовым превращениям [4–6]. Причем вызывают интерес диффузионные фазовые превращения сложных сплавов, баланс процессов растворения легирующего компонента и образования из него же нанокристаллитов [7], а также бездиффузионные мартенситные фазовые превращения [8–10].

В наиболее простом варианте диффузионные фазовые переходы изучаются экспериментально на двухкомпонентных системах на основе меди, легированных кобальтом [11], серебром или оловом [12]. Фазовые диаграммы этих сплавов хорошо изучены. Особый интерес представляет обработка таких сплавов методами МПД, в частности при пластической деформации кручением (ПДКР) [11,12]. На примере сплавов CuCo и CuAg эксперименты показывают, что из любой точки фазовых диаграмм при достаточном числе оборотов (в асимптоте) материал всегда приходит к некоторому единому

универсальному стационарному состоянию. Причем если начальная плотность (концентрация) растворенного атома ниже стационарного значения, то она повышается в процессе МПД, и, наоборот, если концентрация выше стационарного значения, то она понижается.

Для теоретического решения проблемы необходимо рассмотреть две задачи: в рамках теории фазовых переходов описать равновесную фазовую диаграмму, которая достигается в результате отжига образцов, а потом, используя эти равновесные состояния в качестве начальных данных, рассчитать эволюцию состояния системы в процессе МПД. Некоторая предварительная попытка решения этих двух частей проблемы была предпринята в работах авторов [13,14], в которых предполагалось, что имеется некоторый параметр порядка (ПП), отвечающий за межплоскостное расстояние в сплаве. На равновесной линии фазовой диаграммы система испытывает фазовый переход первого рода, после чего она начинает насыщаться растворенным компонентом (Ag, Sn и др.), который до этого момента сосредотачивался компактно в частицах внутри медной матрицы.

Второй особенностью модели является то, что для описания закручивания сплава в процессе ПДКР используются пространственные инварианты Лифшица, умноженные на модуль внешнего крутящего механического момента. Применимость этих инвариантов ограничивается материалами, в которых отсутствует центр инверсии, и весьма проблематична в общем случае. Можно, однако, предположить, что и в общем случае внешний механический момент нарушает центральную симметрию материала, поэтому в связке произведения модуля механического момента на инвариант Лифшица эта идея кажется вполне корректной. В то же время реально для учета пространственной неоднородности используется фурье-преобразование, которое сводит задачу к однородному варианту, но в этом случае за счет подбора параметров модели инварианты Лифшица можно вообще исключить.

В настоящей статье ограничимся решением только второй части проблемы в рамках НЭТ, а уточнение модели для первой части отложим на более позднее время.

Общее решение проблемы

Динамику дефектов можно разделить на две стадии: 1) генерацию и аннигиляцию всех видов структурных дефектов, включая и точечные, в процессе МПД и 2) тепловую релаксацию дефектов до и после МПД. На второй стадии полностью к равновесному состоянию релаксируют только точечные дефекты, а другие, более мощные дефекты (например, дислокации и границы зерен), релаксируют лишь незначительно, сокращая свою длину (кривизну) или площадь до некоторого минимального размера. Но при этом общая топологическая сетка остается неизменной, и она может быть в принципе любой, достижимой при данном способе обработки.

В этом плане основная идея усовершенствованного метода НЭТ заключается в том, что для учета возможных мартенситных фазовых переходов при

МПД нужно во внутреннюю энергию ввести ПП. Для этого лучше стартовать из выражения свободной энергии и через преобразование $U = F + TS$ перейти к внутренней энергии, а далее действовать по стандартной схеме НЭТ, в которой ПП будет эволюционировать, как и плотности дефектов. Для диффузионных фазовых переходов нужно учитывать также неоднородность задачи по всем видам дефектов и по ПП (в виде движения доменных границ).

Плотность внутренней энергии u в данной парадигме НЭТ для однородной задачи помимо классических для МПД дефектов (границ зерен и дислокаций) включает в себя точечные дефекты, например вакансии и межузельные атомы, а также компоненты сплава, соединения или раствора. В такой постановке плотность внутренней энергии, обусловленная дефектной подсистемой, будет иметь вид

$$u_d(h_P, h_D, h_g) = u_0 + \sum_{l=P,D,g} \left(\varphi_{0l} h_l - \frac{1}{2} \varphi_{1l} h_l^2 + \frac{1}{3} \varphi_{2l} h_l^3 - \frac{1}{4} \varphi_{3l} h_l^4 \right) + u_{\text{int}}, \quad (1)$$

где h_l – плотности структурных дефектов, точечных дефектов ($l = P$), дислокаций ($l = D$) и границ зерен ($l = g$); φ_{kl} – энергетические коэффициенты теории. Последнее слагаемое u_{int} описывает взаимодействия линейные и нелинейные между дефектами различных типов, а также взаимодействие с компонентами сплава.

Предполагаем, что в случае бездиффузионных мартенситных переходов компонентный состав в процессах МПД не меняется, но может измениться структурная организация сплава или соединения. Это можно учесть введением известных инвариантов ПП в выражение внутренней энергии (1). Для определенности рассмотрим сплав Гейслера, хотя описываемая здесь методика пригодна для любого сплава, испытывающего мартенситный фазовый переход. Структурная часть плотности свободной энергии для него уже в некотором упрощенном варианте имеет вид

$$f = f_0 + \frac{1}{2} a (e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3} b e_3 (e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4} c (e_2^2 + e_3^2)^2, \quad (2)$$

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

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

Если не учитывать многовариантность мартенситной фазы, то в свободной энергии (2) можем принять $e_2 = 0$:

$$f_S = f_0 + \frac{1}{2} a e_3^2 + \frac{1}{3} b e_3^3 + \frac{1}{4} c e_3^4 + \sigma e_3. \quad (4)$$

Согласно Ландау температурная зависимость осуществляется через коэффициент при второй степени ПП в виде $a_0 = a_0 (T - T_M)$, где a_0 – некоторая новая постоянная, T_M – критическая температура мартенситного перехода.

Коэффициент критическим образом зависит от температуры – меняет знак при переходе температуры через точку T_M . Другие коэффициенты также зависят от температуры, но не критическим образом. Кроме того, все коэффициенты свободной энергии в принципе зависят и от внешних напряжений. Поскольку термодинамический потенциал (2) содержит кубический член по структурному ПП, мартенситный фазовый переход будет первого рода.

Плотность структурной энтропии s_{OP} , связанную с ПП (order parameter – OP), можно найти из выражения

$$s_{OP} = -\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{1}{2} \frac{\partial a}{\partial T} (e_2^2 + e_3^2) - \frac{1}{3} \frac{\partial b}{\partial T} e_3 (e_3^2 - 3e_2^2) - \frac{1}{4} \frac{\partial c}{\partial T} (e_2^2 + e_3^2)^2. \quad (5)$$

Если ограничиться линейной зависимостью коэффициентов b и c от температуры

$$b = b_0 + b_1 T, \quad c = c_0 + c_1 T, \quad (6)$$

то выражение (5) запишем следующим образом:

$$s_{OP} = \frac{1}{2} a_0 (e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3} b_1 e_3 (e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4} c_1 (e_2^2 + e_3^2)^2, \quad (7)$$

т.е. в явном виде структурная часть энтропии от температуры не зависит.

Интересно отметить, что зависимость структурной энтропии от ПП имеет точно такой же характер, что и свободная энергия (2), но с другими коэффициентами. Основываясь на этом, структурную энтропию можно разбить на сумму слагаемых, пропорциональных инвариантам ПП

$$I_1 = e_2^2 + e_3^2, \quad I_2 = e_3 (e_3^2 - 3e_2^2) \quad (8)$$

и их степеней

$$s_{OP} = \frac{1}{2} a_0 I_1 + \frac{1}{3} b_1 I_2 + \frac{1}{4} c_1 I_1^2. \quad (9)$$

Или, вводя обозначения

$$s_1 = \frac{1}{2} a_0 I_1, \quad s_2 = \frac{1}{3} b_1 I_2, \quad (10)$$

вместо (9) получаем

$$s_{OP} = s_1 + s_2 + A s_1^2, \quad (11)$$

где

$$A = \frac{c_1}{a_0^2}. \quad (12)$$

Здесь s_1 – часть структурной энтропии, внутренним источником которой является потеря упорядоченности в форме инварианта I_1 при переходе в более симметричную фазу, а стоком – появление упорядоченности при переходе в более низкосимметричную фазу. Соответственно s_2 – часть структурной энтропии, внутренним источником которой является потеря упорядоченности

в форме инварианта I_2 . Первые два слагаемых в (11) есть разложение структурной энтропии по ее источникам, связанным с изменением симметрии кристалла в линейном приближении, а последнее слагаемое – то же, но с изменением симметрии в квадратичном приближении.

Если температурной зависимостью коэффициентов b и c можно пренебречь, то выражение (5) упрощается:

$$s_{OP} = -\frac{1}{2} \alpha_0 (e_2^2 + e_3^2). \quad (13)$$

Энтропия s_{OP} играет роль конфигурационной энтропии для ПП.

Часть плотности внутренней энергии, обусловленная ПП, для случая (7) будет иметь вид

$$u_{OP} = f + Ts_{OP} = f_0 - \frac{1}{2} a_0 T_M (e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3} b_1 e_3 (e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4} c_1 (e_2^2 + e_3^2)^2. \quad (14)$$

Следовательно, эта часть внутренней энергии в явном виде от температуры не зависит.

Внутренняя энергия в целом будет включать в себя сумму внутренних энергий дефектных подсистем и структурной части, а также энергии всех взаимодействий:

$$u(h_P, h_D, h_g, e_2, e_3) = u_d(h_P, h_D, h_g) + u_{OP}(e_2, e_3) + u_{int}, \quad (15)$$

где последний член u_{int} отвечает за взаимодействие в форме произведений независимых аргументов внутренней энергии, в том числе за взаимодействие между собой и со структурными дефектами.

К стандартной системе эволюционных уравнений НЭТ для структурных дефектов

$$\frac{\partial h_P}{\partial t} = \gamma_P (\varphi_{0P} - \varphi_{1P} h_P + \varphi_{DP} h_D + \varphi_{gP} h_g + \varphi_{OP-P} h_{OP}) + f_P, \quad (16)$$

$$\frac{\partial h_D}{\partial t} = \gamma_D (\varphi_{0D} - \varphi_{1D} h_D + \varphi_{PD} h_P + \varphi_{gD} h_g + \varphi_{OP-D} h_{OP}) + f_D, \quad (17)$$

$$\frac{\partial h_g}{\partial t} = \gamma_g (\varphi_{0g} - \varphi_{1g} h_g + \varphi_{2g} h_g^2 - \varphi_{3g} h_g^3 + \varphi_{gP} h_P + \varphi_{gD} h_D + \varphi_{OP-g} h_{OP}) + f_g \quad (18)$$

необходимо добавить эволюционные уравнения для ПП

$$\frac{\partial h_{OP}}{\partial t} = \gamma_{OP} (\varphi_{0OP} - \varphi_{1OP} h_{OP} + \varphi_{P-OP} h_P + \varphi_{D-OP} h_D + \varphi_{g-OP} h_g) + f_P. \quad (19)$$

Здесь и выше полагается, что для конкретной модели (4) $h_{OP} = e_3$.

Таким образом, получена система непротиворечивых формул и соотношений, в которых предполагается описание возможных фазовых переходов мартенситного и/или диффузионного типа в процессе обработки сплавов методами МПД.

Нестационарная задача

Используя уравнения (16)–(19), можно рассчитать совместную эволюцию структурных дефектов и ПП. Важной фундаментальной особенностью этой эволюции является наличие некоторого универсального стационарного состояния, к которому стремится система в процессе эволюции. Например, если начальная плотность легирующего компонента в сплаве ниже ее стационарного значения, то плотность этого компонента возрастает, если начальная плотность выше, то падает (рис. 1). Такая закономерность наблюдалась на эксперименте для сплава Cu–Co (см. рис. 1 в работе [11]).

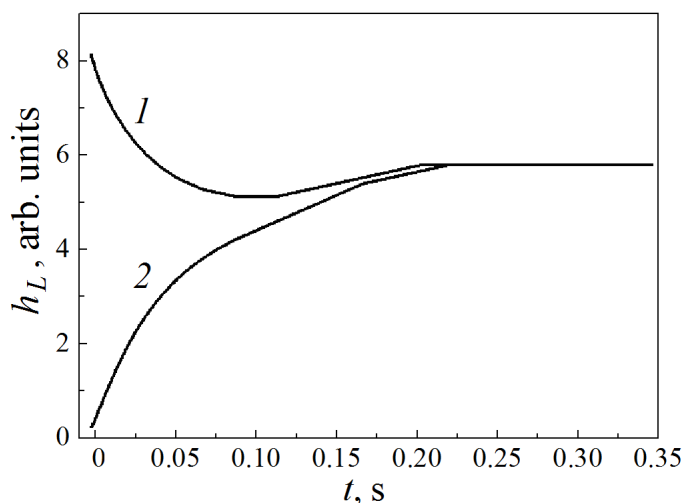


Рис. 1. Эволюция плотности атомов легирующего компонента в процессе МПД: 1 – начальное значение выше стационарного, 2 – нулевое начальное значение

Следует отметить, что кривая 1 на рис. 1 при данном соотношении параметров модели вначале опускается ниже стационарного значения и только потом вновь поднимается к стационарному значению. Это связано с тем, что при высокой скорости диффузии растворяемого компонента его плотность успевает подстроиться под текущие значения плотностей других структурных дефектов (дислокаций и границ зерен), которые на начальной стадии МПД низкие. По мере повышения плотности структурных дефектов растет и предел стационарного состояния для растворяемого компонента. В случае низкой скорости диффузии растворяемого компонента кривая 1 плавно опускается к стационарному значению (см. рис. 1 в работе [15]).

Однако экспериментаторам в силу ограниченности технических возможностей трудно провести сразу весь спектр измерений, включая и измерения плотностей структурных дефектов. Теоретически это сделать несложно, и на рис. 2 приведены результаты таких расчетов. Параметры модели для сопоставления с ранее проведенными расчетами были выбраны совпадающими с таковыми для чистого материала [2]. Возможность растворения легирующего компонента приводит к временной задержке эволюции границ зерен и дис-

локаций. Это можно объяснить тем, что работа внешних сил «ответвляется» на растворение легирующего компонента, в результате чего образование структурных дефектов замедляется.

Отметим, что похожее явление рассматривалось в работе [16], в которой в процессе МПД в сплаве Fe_3Al наблюдалось уменьшение дальнего порядка на начальной стадии до нуля, а потом возрастание до стационарного значения. Похоже, что эти явления аналогичны и имеют одинаковую природу, связанную с высокой скоростью диффузии компонентов сплава.

Диаграммы состояний двухкомпонентных сплавов

Второй важный момент теории диффузионных фазовых переходов связан с построением температурных фазовых диаграмм двухкомпонентных сплавов в отсутствие и при наличии МПД. Для достижения равновесного состояния при заданной температуре сплав подвергается длительному отжигу [12]. В результате в нем формируется равновесное распределение растворенных атомов, и температурная зависимость кривой равновесия имеет некоторый немонотонный характер (см. рис. 1 в [12]). Рассчитать эту кривую можно в рамках классической теории диффузионных фазовых переходов, согласованной с НЭТ. Так как данный вопрос в настоящей статье мы не затрагиваем, уместно построить упрощенные качественные диаграммы для подобных сплавов.

Поскольку для процесса МПД важно только начальное значение плотности растворенного компонента, можем равномерную температурную шкалу заменить равномерной шкалой плотности этого компонента (вертикальная ось), температурная шкала согласно экспериментальной фазовой диаграмме в данном случае будет неравномерной (рис. 3). Горизонтальная ось на этом рисунке будет отражать изменение плотности растворенного компонента в процессе

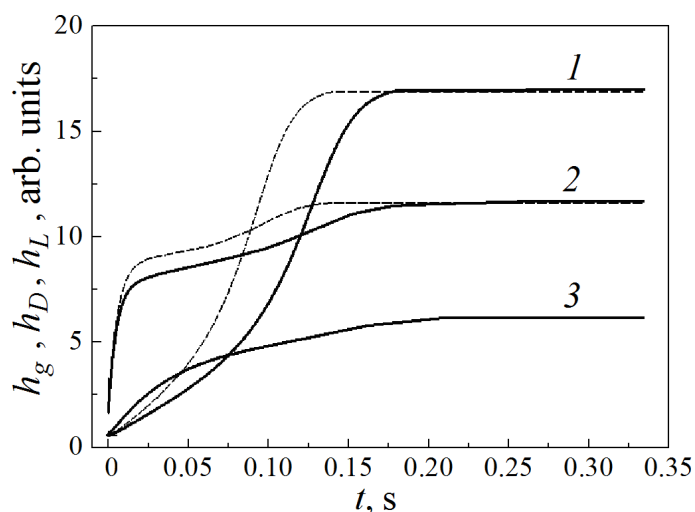


Рис. 2. Эволюция плотностей границ зерен (1), дислокаций (2) и легирующего компонента (3) в процессе МПД. Штриховые линии относятся к случаю чистой матрицы

МПД. По этой причине прямая 0 , соответствующая начальным значениям плотности растворенного компонента, на графике будет идти под углом 45° .

Как видим, в процессе обработки сплавов методами МПД при достаточно высоком уровне пластической деформации все сплавы выходят на некоторое универсальное состояние независимо от того, с какого начального состояния стартовала обработка МПД (прямые 2 на рис. 3,а и б). Если степень деформации недостаточно высокая, то система не доходит до универсального состояния и приходит в некоторое промежуточное состояние (штриховая линия 1 на рис. 3,а).

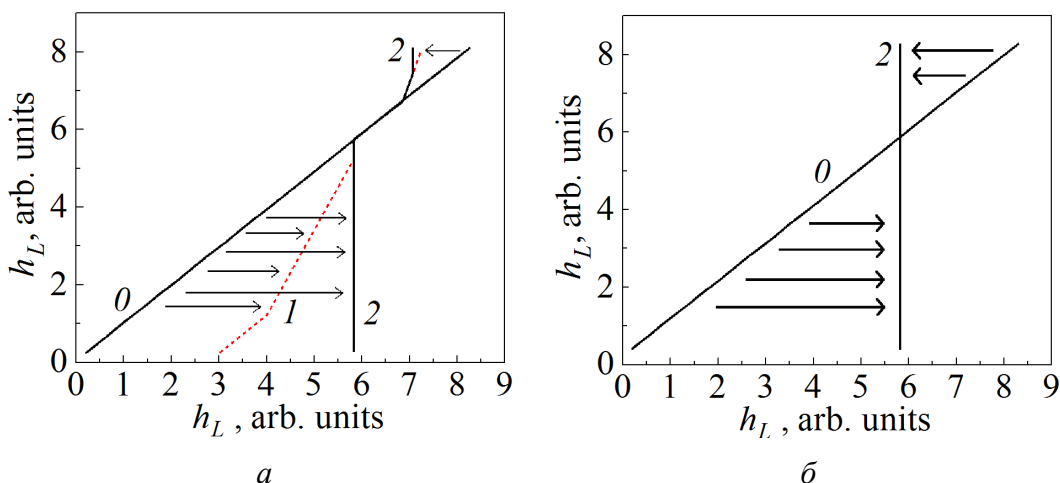


Рис. 3. Упрощенная фазовая диаграмма легирующего компонента h_L в процессе МПД при наличии (а) и отсутствии (б) наращивания плотности структурных дефектов с ростом температуры отжига: 0 – равномерный рост начальной плотности легирующего компонента, 1 – рост его плотности при невысоком уровне деформации в процессе МПД, 2 – то же в асимптоте (стационарное состояние)

В то же время из рис. 1 видно, что система может в принципе иметь не одно, а, по крайней мере, два универсальных стационарных состояния. Это свидетельствует о том, что состояние системы в целом зависит не только от растворяемого компонента, но и от структурных дефектов. А хорошо известно, что такие структурные дефекты, как границы зерен, могут иметь двухмодовое распределение [17,18], что связано с возможностью наличия в неравновесном термодинамическом потенциале двух максимумов [3,19]. Первый максимум в области крупного размера зерен связан собственно с их границами, а второй – с наличием тройных стыков или дисклинаций. При этом дисклинации в НЭТ учитываются не как отдельный самостоятельный дефект, а через «перенормировку» энергии границ зерен [3]. Когда в процессе «отжига» плотность структурных дефектов повышалась с ростом начальной плотности растворяемого компонента (как было допущено в компьютерном эксперименте), появлялась возможность попасть в оба стационарных состояния ниже и выше точки пересечения прямых 0 и 2 на рис. 3,а. Если же плотность структурных дефектов при всех «отжигах» была одинаковой, то

система выходила на одно и то же стационарное состояние при всех начальных значениях плотности растворяемого компонента (рис. 3,б).

Для получения большей схожести с экспериментальными результатами работы [12] введем в качестве начального распределения плотности растворяемого атома экспериментальную кривую, а выход на стационарное состояние промоделируем из уравнений НЭТ (рис. 4). Теория для расчета равновесной кривой отжига, согласованной с НЭТ, находится еще в стадии разработки.

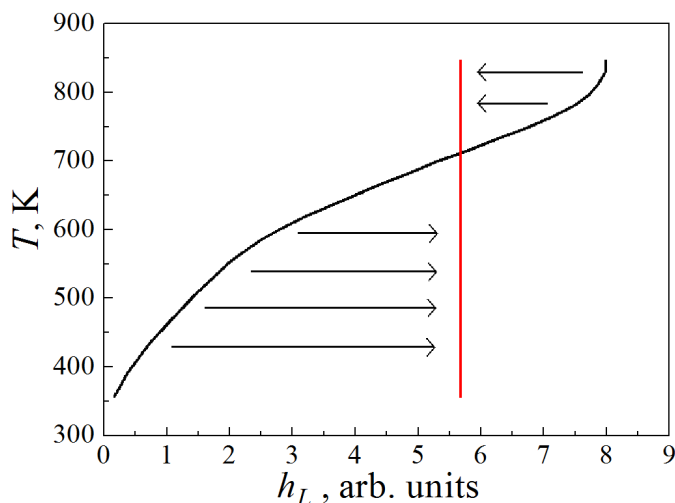


Рис. 4. Фазовая диаграмма легирующего компонента h_L в процессе МПД: 0 – экспериментальная кривая отжига сплава, 1 – стационарное состояние. Здесь вертикальная шкала, представленная на рис. 3, выражена в терминах температуры

Следует отметить еще один важный аспект в рассмотрении двухкомпонентных сплавов. Согласно экспериментальным фазовым диаграммам (см., напр., рис. 1,а в работе [12]) кривая равновесия является границей между фазой чистой меди с растворенным в ней серебром (Cu) и фазой, в которой присутствуют зерна меди с растворенным серебром и зерна серебра с растворенной в них медью (Cu + Ag). При этом если общее содержание серебра в исходном образце количественно равно его значению на кривой равновесия при заданной температуре, то при дальнейшем повышении температуры мы непрерывно попадаем из фазы (Cu + Ag) в фазу (Cu), в которой зерна серебра отсутствуют. Это можно рассматривать как аналог фазового перехода второго рода.

В случае, если начальное содержание серебра больше, чем на кривой равновесия для заданной в процессе отжига температуры, то при дальнейшем повышении температуры мы будем двигаться вдоль этой кривой до тех пор, пока не исчезнут (растворятся) все зерна серебра, и только потом сможем попасть в фазу (Cu). Для того чтобы попасть в стационарное состояние, необходимо, чтобы начальное общее содержание серебра в образце было заведомо больше его количества в стационарном состоянии.

Поскольку стационарное состояние определяется конкуренцией между процессами растворения и выпадения серебра в осадок (или возвращения его в зерна), само значение стационарной плотности (или концентрации) серебра не будет зависеть от величины его общего начального содержания в образце при условии, что эта величина больше некоторого минимального значения.

Заключение

В рамках обобщения метода НЭТ для сплавов, учитывающего возможность структурных мартенситных и диффузионных фазовых переходов, получена система кинетических уравнений для описания эволюции плотностей основных структурных дефектов и ПП в условиях сильной пластической деформации. В ходе компьютерных экспериментов было установлено, что в таких условиях система всегда стремится к одному или двум универсальным стационарным состояниям.

В свете сказанного ясно, что поскольку система всегда стремится к одному и тому же стационарному состоянию из любого начального состояния, становится бессмысленным подход, основанный на комбинации различных видов пластической деформации. Имеет значение только вид пластической деформации на завершающей стадии обработки. Предшествующие ее виды обеспечивают лишь начальные условия для этой стадии.

Авторы выражают искреннюю благодарность д-ру физ.-мат. наук В.И. Ткачу за детальные консультации по отдельным вопросам теории твердых растворов.

1. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. Lett. **106**, 165506 (2011).
2. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. **E90**, 022124 (2014).
3. *A. Khomenko, D. Troshchenko, L.S. Metlov*, Phys. Rev. **E100**, 022110 (2019).
4. *L. Mishnaevski, E. Levashov, R.Z. Valiev, J. Segurado, I. Sabirov, N. Enikeev, S. Prokoshkin, A.V. Solov'ev, A. Korotitskiy, E. Gutmanas, I. Gotman, Eu. Rabkin, S. Psakh'e, L. Dluhoš, M. Seefeldt, A. Smolin*, Mat. Sci. Eng. **R81**, 1 (2014).
5. *M. Bagherpour, A. Shokouhfar, A. Zoltiasapein, A.F. Bahelgerdy*, J. Nano- Electron. Phys. **9**, 01008 (2017).
6. *A. Mazilkin, B.B. Straumal, A.R. Kilametov, P.B. Straumal, B. Baretzki*, Mater. Trans. **60**, 489 (2019).
7. *A.M. Глезер*, Известия РАН. Серия физическая **71**, 1764 (2007).
8. *V.G. Pushin, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, D.V. Gunderov, N.I. Kourov, T.E. Kuntsevich, A.N. Uksusnikov, L.I. Yurchenko*, Mater. Trans. **47**, 694 (2006).
9. *A.M. Glezer, L.S. Metlov, R.V. Sundeev, A.V. Shalimova*, JETP Lett. **105**, 332 (2017).
10. *I.I. Musabirov, I.M. Safarov, R.M. Galeev, R.A. Gaisin, V.V. Koledov, R.R. Mulyukov*, Phys. Solid State **60**, 1061 (2018).
11. *B.B. Straumal, A.R. Kilametov, Y. Ivanisenko, L. Kurmanaeva, B. Baretzky, Y.O. Kucheev, P. Zieba, A. Korneva, D.A. Molodov*, Mater. Lett. **118**, 111 (2014).
12. *B.B. Straumal, A.R. Kilametov, B. Baretzky, O.A. Kogtenkova, P.B. Straumal, L. Li-tyńska-Dobrzyńska, R. Chulist, A. Korneva, P. Zieba*, Acta Mater. **195**, 184 (2020).
13. *B. Straumal, A. Kilametov, A. Korneva, P. Zieba, Yu. Zavorotnev, L. Metlov, O. Popova, B. Baretzky*, Crystals **11**, 766 (2021).

14. A. Korneva, A. Kilmametov, Yu. Zavorotnev, L. Metlov, O. Popova, B. Baretzky, Mater. Lett. **302**, 130386 (2021).
15. L.S. Metlov, M.G. Gordey, J. Phys.: Conf. Ser. **2052**, 012026 (2021).
16. A.M. Glezer, I.A. Timshin, I.V. Shchetinin, M.V. Gorchenkov, R.V. Sundeev, A.G. Ezhova, J. Alloys Compd. **744**, 791 (2018).
17. L.S. Metlov, I.G. Brodova, V.M. Tkachenko, A.N. Petrova, I.G. Shirinkina, Phys. Met. Metallogr. **118**, 1255 (2017).
18. I.G. Brodova, A.N. Petrova, I.G. Shirinkina, Bulletin RAS. Physics **76**, 1233 (2012).
19. Л.С. Метлов, ФТВД **29**, № 1, 28 (2019).

L.S. Metlov, M.M. Gordey, A.G. Petrenko

MEGAPLASTIC DEFORMATION OF ALLOYS IN THE FRAMEWORKS OF NON-EQUILIBRIUM EVOLUTION THERMODYNAMICS

The approach of non-equilibrium evolution thermodynamics (NET) is generalized for multi-component alloys and martensitic transformations in the course of processing by the methods of megaplastic deformation (MPD). In a special case, joint kinetics of structural defects and the density of the soluble component in binary alloys is studied. The calculations demonstrate the presence of an universal stationary state to be achieved by alloys in the course of processing.

Keywords: non-equilibrium evolution thermodynamics, phase transitions, evolution of structural defects, megaplastic deformation

Fig. 1. Evolution of density of the atoms of the alloying component in the course of MPD: 1 – initial value above the stationary one, 2 – zero initial value

Fig. 2. Evolution of densities of grain boundaries (1), dislocations (2) and alloying component (3) in the course of MPD. Dashed lines are related to the case of pure matrix

Fig. 3. Simplified phase diagram of the alloying component h_L in the course of MPD under present (a) and absent (b) increase in the density of structural defects at the annealing temperature rising: 0 – uniform increase in the initial density of the alloying component, 1 – increase in the density under low deformation level in the course of MPD, 2 – the same in asymptotic (stationary) state

Fig. 4. Phase diagram of the alloying component h_L in the course of MPD: 0 – experimental curve of anneal of the alloy, 1 – stationary state. Here the vertical scale presented in Fig. 3 is expressed in units of temperature

УДК 539.893:539.374

В.Н. Волов

ЭВОЛЮЦИЯ ГЕОМЕТРИИ КАМЕР ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ИЗ СТАЛИ Р6М5 ПРИ СИНТЕЗЕ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

ООО Петербургский абразивный завод «Ильич», Санкт-Петербург, Россия

Статья поступила в редакцию 19 января 2022 года

Показана эволюция геометрических размеров камер высокого давления (КВД) из стали Р6М5 при синтезе сверхтвердых материалов в промышленных условиях. Стабильная работа аппаратов высокого давления (АВД) типа «чечевица с лункой» наблюдается при геометрических параметрах КВД, отвечающих принципу «золотого сечения». Полученные данные позволяют оптимизировать геометрию АВД этого типа и повысить их работоспособность при эксплуатации.

Ключевые слова: камера высокого давления, аппарат высокого давления, вставка-матрица, напряжения, смещение, разрушение, сверхтвердые материалы, кубический нитрид бора, синтетический алмаз, «золотое сечение»

Введение

Для промышленного производства сверхтвердых материалов (порошков кубического нитрида бора (КНБ), синтетического алмаза (АС), композиционных материалов в виде поликристаллических пластин КНБ (PCBN)) в ООО «Петербургский абразивный завод «Ильич» («ПАЗИ») применяется пресовое оборудование усилием 25 MN производства Рязанского завода ТКПО. На данных прессах для этих целей эффективно используются АВД типа «чечевица с лункой», состоящие из двух одинаковых блок-матриц. Последние оснащены КВД (вставками-матрицами) из быстрорежущей стали марки Р6М5, образующими рабочий объем полости высокого давления 44–50 см³.

Аппараты этого типа отличаются низкой стоимостью, относительной простотой конструкции и высокой производительностью. Оснастка со стальными АВД типа «чечевица с лункой» наиболее эффективна при коротких выдержках (до 20 min синтеза без дополнительного охлаждения) в процессах синтеза порошков КНБ, АС и спекания PCBN. При производстве порошков КНБ в системе Mg–B–N и спекании PCBN эти аппараты успешно конкурируют даже с такими перспективными АВД, как многопуансонные.

Опыт эксплуатации стальных и твердосплавных АВД данного типа показывает, что их работоспособность можно существенно повысить при грамотной эксплуатации. Для этого необходимо знать особенности их функ-

ционирования при сверхвысоком давлении, когда возникающие напряжения могут в несколько раз превышать предел прочности материалов при нормальных условиях, а температура в области контакта с нагревателем в зависимости от конструкции может достигать 800–1000°C [1].

Расчеты механических свойств материалов АВД [2,3], термо- и механически напряженного состояний контейнера и его элементов [4–8], напряженного состояния АВД [3,9–14] свидетельствуют о высокой неоднородности напряжений, дают возможность выявить участки КВД, находящиеся в критическом состоянии. Эти расчеты позволяют подобрать материалы для КВД и АВД, начальное соотношение геометрических размеров их деталей для генерации и поддержания в них высокого давления, достаточного для устойчивого синтеза сверхтвердых материалов, а также найти технические решения для снижения критических напряжений в области их концентрации.

В работах [3,15] показано, что с увеличением рабочего объема АВД типа «чечевица с лункой» эффективность стальных вставок-матриц КВД повышается по сравнению с твердосплавными. Это связано с меньшей чувствительностью сталей к дефектам структуры ввиду их большей пластичности. Более того, пластические деформации в начале процесса эксплуатации стальных вставок-матриц КВД благоприятно сказываются на перераспределении напряжений по всему их сечению [3], и при этом происходит упрочнение наиболее нагруженных участков вследствие наклепа.

Расчеты напряженного состояния АВД после многократного проведения циклов синтеза сверхтвердых материалов существенно усложняются ввиду изменения модулей прочности, электро- и теплопроводности всех элементов АВД и КВД, а также вследствие высокой (и растущей по мере эксплуатации) неоднородности по свойствам материалов КВД и деталей АВД. Местные фазовые переходы и химические реакции в шихте и в материалах контейнера, диффузия водорода и углеводородов из реакционной ячейки во вставки-матрицы и другие материалы КВД еще больше затрудняют расчеты.

По мере эксплуатации в результате пластической деформации геометрия вставок-матриц КВД, особенно в области запирающих заусенцев, существенно изменяется, что ведет не только к снижению генерируемого давления, но и к изменению распределения напряжений по всему АВД. В итоге это может вызывать рост критических напряжений в отдельных областях КВД (и АВД в целом) и их преждевременное разрушение.

В данной работе изучено изменение геометрических размеров вставок-матриц КВД из стали марки Р6М5 при синтезе КНБ и АС в промышленных условиях. Экспериментально найдены соотношения геометрических параметров КВД, при которых возникают критические напряжения, ведущие к разрушению вставок-матриц, а также соотношения геометрических параметров, при которых наблюдается стабильная эксплуатация АВД. Эта информация может помочь в совершенствовании конструкции аппаратов данного типа.

Экспериментальная часть

Операции производства (изготовление АВД (блок-матриц), изготовление и снаряжение контейнеров, формирующих реакционную ячейку в полости КВД, синтез сверхтвердых материалов) осуществляли согласно рабочей документации, действующей на ООО «ПАЗИ» [16]. При изготовлении АВД учитывали опыт их эксплуатации в Институте сверхтвердых материалов АН УССР, описанный в том числе в работах [1,3,12].

Синтез сверхтвердых материалов проводили в АВД типа «чечевица с лункой», которые представляют собой блок-матрицы со вставками-матрицами (из стали Р6М5 твердостью 62–64 HRC конструкции ИСМ АН УССР), запрессованными в блок из 3 колец, изготовленных из стали 35ХГСА [16]. Фрагмент схемы сопряжения двух блок-матриц до их нагружения показан на рис. 1.

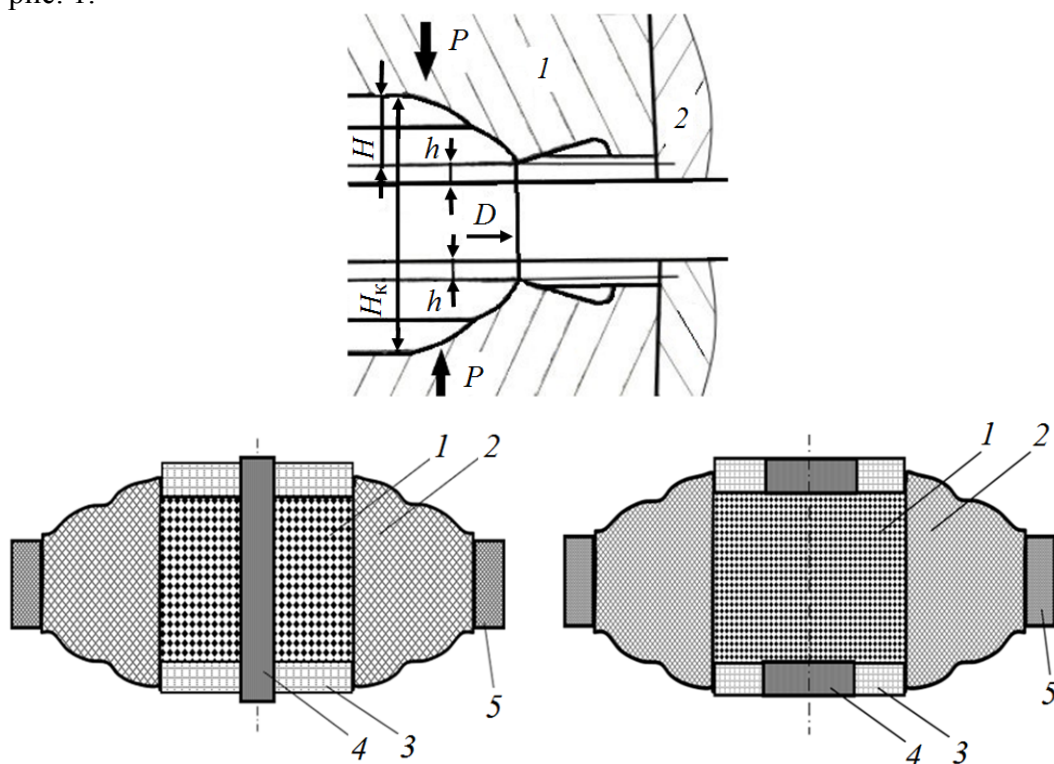


Рис. 1. Фрагмент сопряжения блок-матриц АВД (до смыкания): 1 – вставка-матрица из стали Р6М5, 2 – поддерживающее бандажное кольцо из стали 35ХГСА; D – диаметр КВД по гребню вставки, H_k – рабочая высота КВД (высота контейнера после процесса синтеза: $H_k = H + 2h + h_z$, где h_z – толщина заусенца (не показан)), H – глубина лунки КВД, h – смещение гребня вставки относительно бандажного кольца

Рис. 2. Схема контейнера в сборе для синтеза сверхтвердых материалов: а – КНБ, б – АС; 1 – реакционная шихта, 2 – контейнер из известняка на связующем ЛБС-1, 3 – изолирующие шайбы, 4 – нагреватель из графита (синтез КНБ) и токоподвод (синтез АС), 5 – муфта из пластика ПВХ. Данный контейнер в сборе укладывается в камеру, образуемую между двумя блок-матрицами (см. рис. 1)

В работе использовали сборки реакционной ячейки с рабочим реакционным объемом около 20 см^3 : с центральным нагревом – для синтеза КНБ (рис. 2,а) и прямым нагревом – для синтеза АС (рис. 2,б). Контейнер 2 изготавливали из дробленого известняка Карачаево-Черкесского месторождения со связующим на основе лака бакелитового марки ЛБС-1.

Синтез КНБ осуществляли из гексагонального нитрида бора в присутствии инициаторов (боридов, нитридов, боронитридов магния, лития, кальция или бария) с добавлением модификаторов в АД при сверхвысоком давлении 42–48 kbar и температуре 1300–1500°C. АС синтезировали из графита в присутствии инициаторов (сплавов железа, никеля, марганца и кобальта) с добавлением модификаторов в этих же АД с некоторыми изменениями в конструкции при температуре 1250–1450°C и сверхвысоком давлении 48–52 kbar, т.е. по давлению в относительно более жестких условиях, чем для КНБ. Время синтеза порошков сверхтвердых материалов по обеим технологиям составляло 5–6 min.

После нагружения АД, состоящей из 2 блок-матриц, до рабочего давления в полости, образуемой между 2 вставками-матрицами, формируется КВД с объемом $44\text{--}50 \text{ см}^3$. В течение всего периода эксплуатации блок-матриц после каждого процесса синтеза с помощью лекальной линейки, шупа и штангенциркуля в 4 точках на каждой вставке-матрице проводили измерение размеров: диаметра КВД D , высоты контейнера H_k , глубины лунки КВД H и смещения гребня h (см. рис. 1) с точностью $\pm 0.05 \text{ mm}$. За актуальное значение размера брали среднеарифметическое 4 замеров.

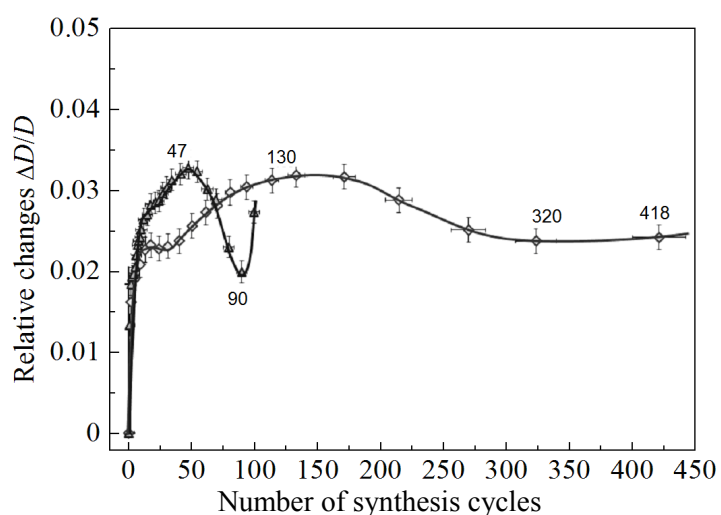
Разброс данных между разными АД был существенно снижен благодаря большому количеству замеров: при синтезе КНБ отслежено 37 блок-матриц, при синтезе АС – 30 блок-матриц из 5 различных партий вставок-матриц из стали Р6М5. Таким образом, каждое значение, дающее одну точку на приведенных ниже диаграммах, получено арифметическим усреднением до 37 независимых значений при синтезе КНБ и до 30 значений – при синтезе АС. Разброс данных между АД из разных партий вставок-матриц не отличался от средних значений по всей выборке.

По мере ведения процессов синтеза с каждым циклом происходило изменение всех размеров КВД. Для оценки скорости их изменения на каждом этапе были рассчитаны относительные изменения диаметра dD , высоты контейнера dH_k , объема КВД и соотношения этих параметров в зависимости от числа циклов синтеза с шагом $+(10\text{--}25)\%$ от предыдущего значения. Актуальные значения параметров и числа циклов синтеза получали усреднением значений в диапазоне $\pm(5\text{--}12)\%$ (например, для среднего значения 70 циклов синтеза усредняли все параметры, попадающие в диапазон 65–75 циклов, т.е. $\pm 7\%$).

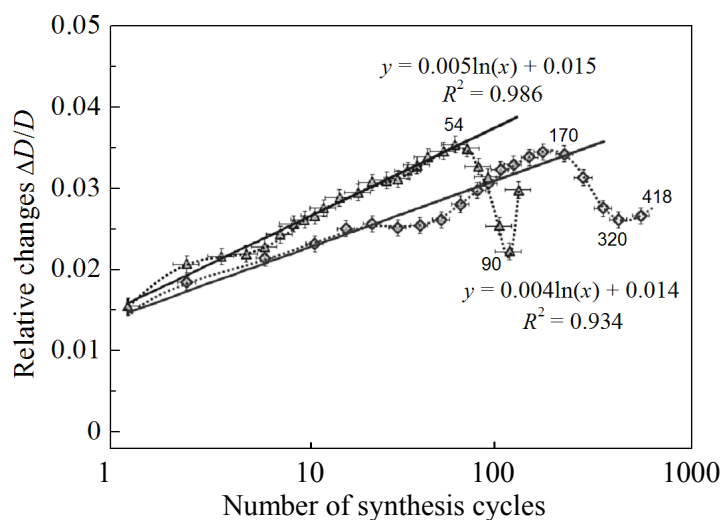
Результаты работы и их обсуждение

В работе [12] отслежена эволюция КВД до 30 циклов синтеза и отмечено, что зависимость деформации КВД от числа циклов подчиняется логарифми-

ческому закону. Из рис. 3–8 настоящей работы следует, что зависимость деформации вставок-матриц от числа циклов синтеза сверхтвёрдых материалов имеет нелинейный, сложный характер, проходя через экстремумы. Эта зависимость подчиняется логарифмическому закону только до момента, когда увеличение диаметров вставок-матриц КВД сменяется их сжатием – до 54 и 170 циклов при синтезе соответственно АС и КНБ (т.е. только на первой трети всего срока эксплуатации). Геометрические размеры вставок-матриц претерпевают очень быстрое изменение в первые 5–9 циклов за счет пластической деформации металла. Особенно быстро изменяется высота КВД (рис. 4,а) и увеличивается ее объем при синтезе АС (рис. 4,б). Скорость изменения геометрических размеров снижается при синтезе АС после 50 циклов, а при синтезе КНБ – после 130 циклов.

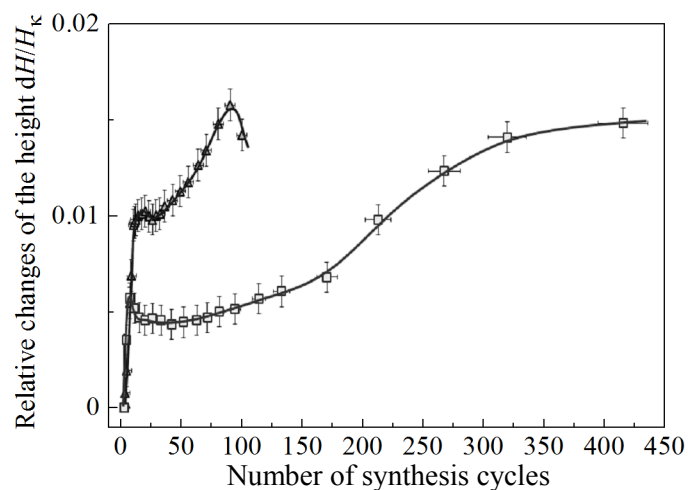


а

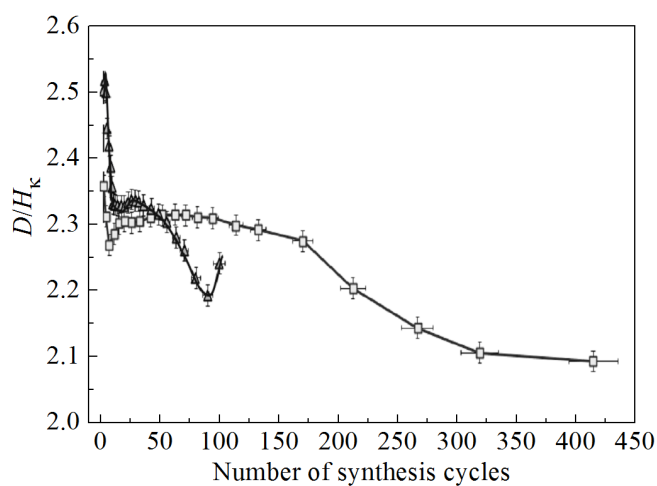


б

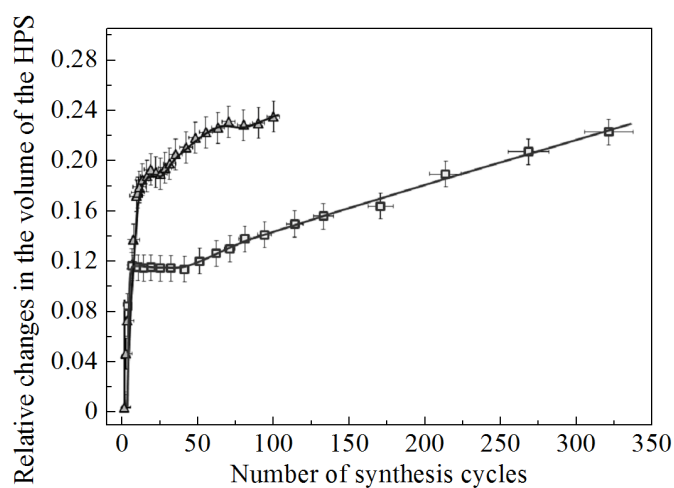
Рис. 3. Относительное изменение диаметра КВД D при синтезе КНБ (\diamond) и АС (\triangle) в зависимости от числа циклов синтеза (а); б – то же в логарифмических координатах



a



б



в

Рис. 4. Изменение геометрических размеров КВД при синтезе КНБ (\square) и АС (\triangle) в зависимости от числа циклов синтеза: *a* – относительное изменение высоты КВД H_K ; *б* – отношение диаметра КВД D к высоте контейнера H_K ; *в* – относительное изменение объема КВД

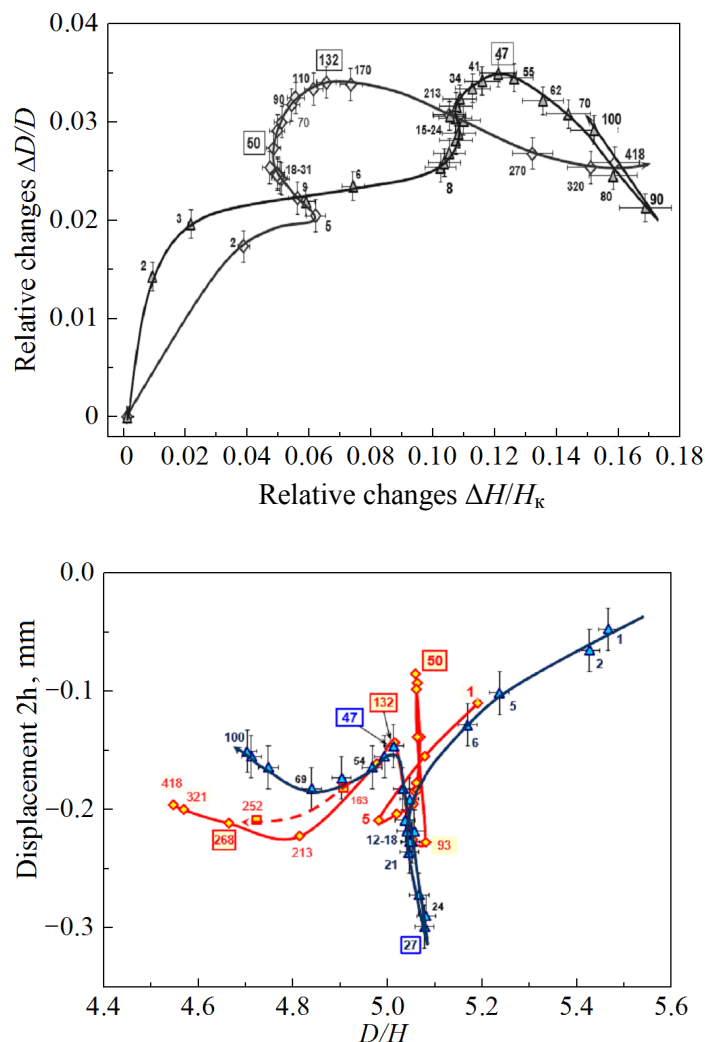


Рис. 5. Соотношение относительных изменений диаметра D и высоты контейнера H_K при синтезе КНБ (\diamond) и АС (Δ) (число циклов указано рядом с маркером)

Рис. 6. Эволюция геометрических размеров вставок-матриц из стали Р6М5 при синтезе КНБ (\diamond) и АС (Δ), а также при синтезе КНБ после синтеза АС (\square). Показано соотношение суммарного смещения гребней матриц $2h$ и параметра D/H в зависимости от количества циклов. Рамкой выделены значения циклов синтеза, при которых наблюдается повышенное количество АД, вышедших из строя

На рис. 8 приведена зависимость скорости общего смещения запирающего гребня вставки-матрицы $(dD^2 + dh^2)^{0.5}$ от числа циклов синтеза, которая показывает, что на определенных этапах эксплуатации расширение вставки сменяется ее сжатием: на синтезе АС – с 50-го по 95-й цикл; на синтезе КНБ – с 20-го по 35-й и со 170-го по 400-й циклы. Стабилизация геометрических размеров наступает на синтезе АС и КНБ соответственно после 70 и 210 циклов. АД, используемые на синтезе АС, после 110–160 циклов из-за увеличения объема КВД при сохранении своей работоспособности прекращают

генерировать давление, достаточное для высокой степени превращения графита в алмаз. Эти аппараты передаются для дальнейшей эффективной эксплуатации на синтезе КНБ или спекании PCBN (см. штриховую линию на рис. 6). В таблице приведены характерные изменения геометрии вставок-матриц на разных этапах их эксплуатации в условиях промышленного синтеза сверхтвёрдых материалов.

Как видно из рис. 9, на зависимостях выхода АД из строя от среднего числа циклов синтеза АС и КНБ отмечаются по 3 максимума:

- для АС после 27–30 (причина – радиальные трещины), 47–50 (тангенциальные трещины) и 100–110 циклов (эрозия дна лунки);
- для КНБ после 47–50 (тангенциальные трещины), 120–130 (радиальные трещины) и 270–300 циклов (эрозия дна лунки).

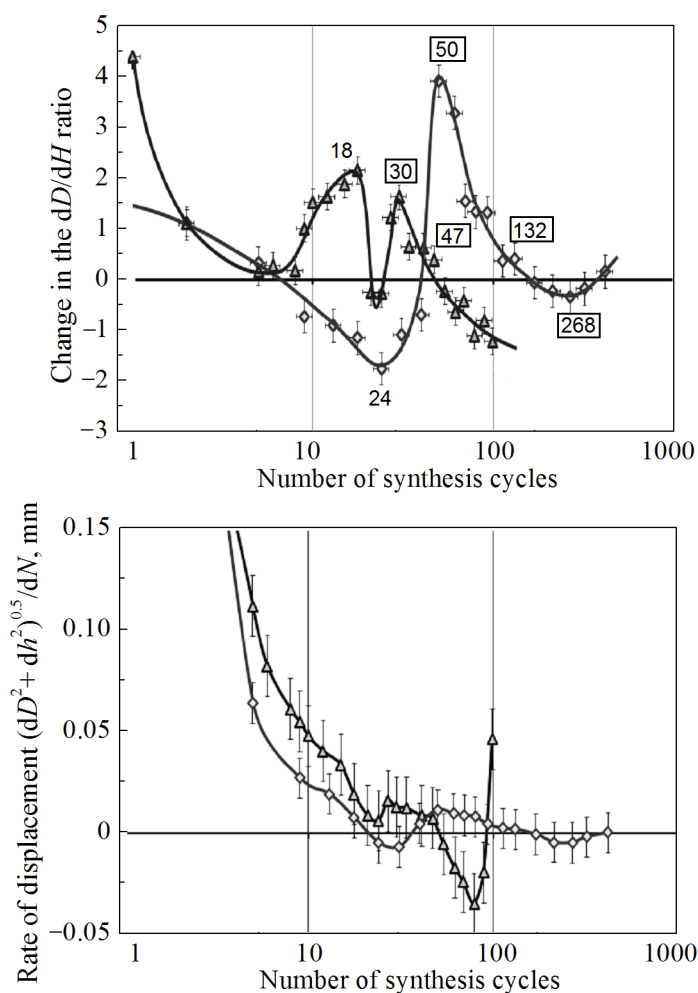


Рис. 7. Изменение отношения dD/dH в зависимости от числа циклов синтеза КНБ (\diamond) и АС (Δ) в логарифмических координатах

Рис. 8. Зависимость скорости общего смещения запирающего гребня вставки-матрицы $(dD^2 + dh^2)^{0.5}/цикл$ от числа циклов синтеза КНБ (\diamond) и АС (Δ) в логарифмических координатах

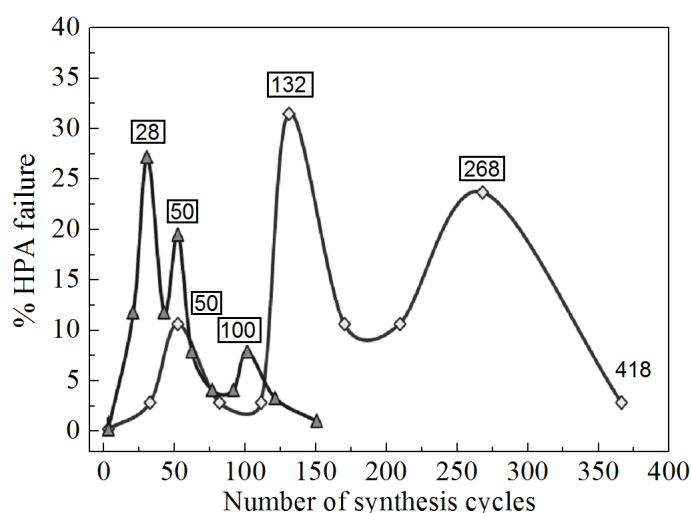


Рис. 9. Выход АВД из строя в зависимости от среднего значения циклов синтеза КНБ (\diamond) и АС (\triangle)

Таблица

Характерные изменения геометрии вставок-матриц из стали Р6М5

Синтез КНБ		Синтез АС	
Количество циклов	Характер изменений	Количество циклов	Характер изменений
0–18	Рост D , H , утопание гребня h	0–7	Рост D , H , быстрое утопание гребня h
20–40	Сжатие D с подъемом гребня	9–27	Рост D , H за счет утопания гребня h
40–50	Проседание кольца, рост D	27–30	Выход из строя – радиальные трещины
47–50	Выход из строя – тангенциальные трещины	28–47	Медленный рост D , H , быстрое изменение h
50–100	Рост D , H за счет h	47–50	Выход из строя – тангенциальные трещины
100–130	Торможение роста D , рост H , подъем гребня – проседание кольца	50–95	Рост H , сжатие D , стабилизация гребня
120–130	Выход из строя – радиальные трещины	100–110	Снятие с эксплуатации – рост H из-за эрозии дна лунки, рост D
130–200	Рост H , сжатие D , утопание гребня		
270–300	Выход из строя – эрозия дна лунки	110–160	Окончание мониторинга. Давление для синтеза АС недостаточно: перенос АВД на синтез КНБ и спекание PCBN
200–420	Рост H , сжатие D , стабилизация гребня		
500	Окончание мониторинга		

АВД типа «чечевица с лункой» со вставками-матрицами из стали Р6М5 сохраняют работоспособность даже после множества взрывных экструзий благодаря особенностям ее конструкции: вставки-матрицы имеют всестороннюю поддержку – со стороны опорных плит, бандажных колец, рабочего контейнера и запирающих заусенцев. Другой полезной особенностью таких АВД является нечувствительность к наличию осевых трещин во вставках-матрицах – они продолжают стабильно работать, несмотря на образование подобных трещин.

На фотографиях рис. 10,б,г, где показана внутренняя часть вставок-матриц после их эксплуатации и раскалывания, видны множественные осевые трещины, идущие вертикально от области токоподводов в КВД к обратной поверхности вставок, соприкасающейся с опорными плитами. Эти трещины существуют внутри вставок-матриц в течение длительного времени работы АВД – их образование фиксируется уже после 50–90 циклов синтеза. Наличие таких трещин свидетельствует о том, что в отдельных вертикальных плоскостях этой области вставок величина растягивающих напряжений превышает сжимающие и предел прочности стали в данных условиях. Развитие подобных трещин может быть ускорено путем преимущественной диффузии водорода в области растягивающих напряжений [17] и гидрирования стали этих областей. Последующее зачернение уже образовавшихся трещин вызвано отложением в них продуктов разложения органических соединений, входящих в состав связующего материала контейнера.

В зоне контакта металла вставок-матриц с нагревателем (токоподводом) реакционной ячейки через 100–170 циклов синтеза в результате рекристаллизации металла вследствие воздействия высокой температуры (800–1000°C) [1] и взаимодействия стали вставок-матриц с углеродом (от нагревателя) и водородом (выделяющимся из реакционной зоны) начинает заметно проявляться эрозия: металл в зоне контакта с нагревателем выкрашивается, что приводит к увеличению глубины (высоты) КВД. Зона эрозии стали вставок-матриц является местом зарождения и развития осевых трещин. Объем КВД восстанавливает оператор путем подсыпки порошков металлического хрома, никеля, железа и металлической фольги таким образом, чтобы сформировать лунку исходной геометрии и поддержать ее постоянный объем.

«Опасными» для вставок-матриц оказываются горизонтальные трещины (рис. 10,а–г), которые появились вследствие изгибающих/растягивающих напряжений на уровне дна лунки и ниже его (см. [1] и схемы напряжений, приведенные в работе [3]), а также внешние радиальные трещины, образовавшиеся от воздействия растягивающих напряжений и проникающие внутрь КВД (рис. 10,б). Разрушение вставок происходит именно в моменты быстрого роста этих напряжений, что проявляется в экстремальном смещении гребня вставки. Числа циклов синтеза, отвечающие этим моментам, выделены рамкой на рис. 6, 7, 9. Выход из строя большей части АВД наблюдается при положительном значении отношения dD/dH (рис. 7), т.е. при равнонаправленных изменениях диаметра и глубины лунки.

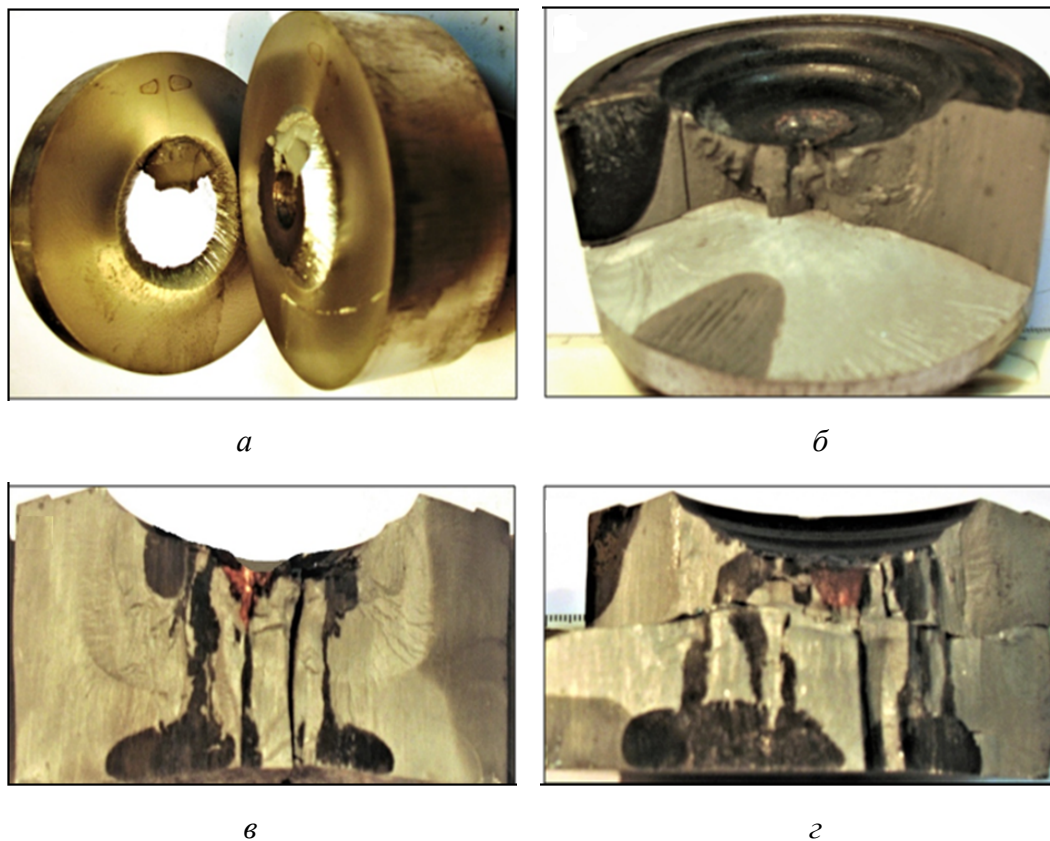


Рис. 10. Характерные дефекты вставок-матриц из стали Р6М5, вышедших из строя после примерно 30 (а), 100 (б), 300 (в) и 500 (г) циклов синтеза КНБ

На рис. 6 видно, что до стабилизации геометрии КВД направление деформации запирающих гребней у вставок-матриц изменяется 3–5 раз. В работе [14] показано, что циклическое изменение направления деформации подготавливает структуру материала к последующей деформации и оказывает положительное влияние на его механические свойства. АД, вставки-матрицы которых успешно прошли через эти деформации, далее демонстрируют высокую стойкость. В результате пластической деформации гребня вставки-матрицы диаметр лунки D может увеличиться до 5%. Такая высокая степень низкотемпературной пластической деформации для стали Р6М5 возможна благодаря росту ее пластичности при высоком гидростатическом давлении [18] и деформационного упрочнения в процессе накопления пластической деформации [19].

При синтезе АС вследствие большей величины давления накопление напряжений во вставках-матрицах и их пластическая деформация происходят в 2–4 раза быстрее, чем при синтезе КНБ. Поэтому на производствах, где параллельно ведутся процессы синтеза АС и КНБ или спекания PCBN, целесообразно на синтезе АС использовать стальные КВД до 50% их рабочего ресурса (до 50–70 циклов) и перенаправлять их далее на синтез КНБ или спекание PCBN.

Несмотря на высокую трудоемкость, проведение мониторинга смещений наиболее нагруженных мест в КВД в процессе их эксплуатации может помочь при поисках оптимальных соотношений размеров вставок-матриц, позволяющих снизить в них растягивающие напряжения и существенно повысить стойкость АД. Рабочий ресурс АД со стальными и твердосплавными вставками типа «чечевица с лункой» можно существенно увеличить путем подбора оптимального соотношения диаметра КВД D и глубины лунки H в разные периоды эксплуатации этих аппаратов.

В работе [20] для расчета геометрии КВД был применен принцип «золотого сечения». В результате была повышена однородность по свойствам спекаемых поликристаллов за счет снижения разницы давлений в центре полости КВД и на ее периферии.

Для повышения работоспособности АД требуется не только подбирать соотношения начальной величины диаметра и глубины КВД, оптимальную толщину заусенца и величину угла наклона вставки-матрицы в его зоне, геометрические размеры и массу контейнера, но и корректировать их в процессе эксплуатации аппарата. Для данной вставки-матрицы начальная величина отношения D/H составляла 5.236, что также отвечало принципу «золотого сечения». Но после 3–9 циклов ведения процессов синтеза значение D/H снижалось до 5.0–5.04, а с геометрией КВД начинали происходить быстрые изменения, катастрофические для части АД. Стабилизация наступала, когда величина D/H устанавливалась несколько ниже значения 4.854 (т.е. $3 \cdot 1.618$) или соответствующего отношения диаметра КВД к высоте контейнера $D/H_k = 2.236$.

Выводы

Таким образом, для данного типа стальных АД начальное соотношение диаметра вставок-матриц и их высоты должно выбираться таким, чтобы после их приработки в течение 30–50 циклов величина отношения диаметра КВД к высоте контейнера D/H_k оказывалась ~ 2.236 . При этих значениях растягивающие напряжения во вставках-матрицах уравниваются сжимающими, что позволяет избежать развития в них критических напряжений, вызывающих разрушение.

Данную методику оценки работоспособности АД типа «чечевица с лункой» со стальными вставками-матрицами и нахождения условий их стабильной работы через проведение мониторинга смещений наиболее нагруженных мест можно применять также для АД с твердосплавными вставками и для других их типов. Соотношения геометрических параметров АД рекомендуется выбирать, соблюдая принцип «золотого сечения».

1. А.И. Боримский, Т.Ю. Чипенко, Л.В. Труневич, Влияние высокого давления на структуру и свойства материалов: Сб. науч. тр., ИСМ АН УССР, Киев (1983), с. 125.
2. А.В. Герасимович, Н.М. Григорьев, Сверхтвердые материалы № 6, 6 (1995).

3. В.А. Жариков, И.П. Иванов, Ю.А. Литвин, Современная техника и методы экспериментальной минералогии, Наука, Москва (1985).
4. Г.В. Душинская, С.А. Виноградов, Сверхтвердые материалы в народном хозяйстве: Сб. науч. тр., ИСМ АН УССР, Киев (1989), с. 20.
5. А.И. Прихна, А.И. Боримский, П.А. Нагорный, Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления, Наука, Москва (1982), с. 66.
6. В.И. Левитас, Сверхтвердые материалы № 3, 9 (1981).
7. А.В. Герасимович, А.И. Боримский, Н.М. Григорьев, Сверхтвердые материалы № 1, 54 (1998).
8. А.А. Лежук, Автореф. ... дис. кан. техн. наук, АН УССР, Киев (1989).
9. С.И. Шестаков, Сверхтвердые и тугоплавкие материалы: Сб. науч. тр., ИСМ АН УССР, Киев (1982), с. 23.
10. В.И. Левитас, С.И. Шестаков, А.Л. Майстренко, Влияние высокого давления на структуру и свойства материалов Сб. науч. тр., ИСМ АН УССР, Киев (1983), с. 128.
11. А.В. Герасимович, Ю.Г. Риттель, К.И. Мазур, Влияние высоких давлений на вещество: Сб. науч. тр., ИСМ АН УССР, Киев (1976), с. 144.
12. А.И. Боримский, Влияние высоких давлений на структуру и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр., ИСМ АН УССР, Киев (1985), с. 87.
13. А.В. Герасимович, Синтетические алмазы № 5, 8 (1978).
14. Н.И. Матросов, В.В. Чишко, Э.А. Медведская, Л.Ф. Сенникова, Е.А. Павловская, ФТВД **15**, № 4, 54 (2005).
15. В.Н. Бакуль, А.И. Прихна, А.В. Герасимович, Синтетические алмазы № 3, 3 (1974).
16. В.Н. Волов, А.П. Гаршин, Новые огнеупоры № 8, 31 (2020).
17. Т.А. Рюмина, ФТВД **9**, № 2, 87 (1999).
18. В.А. Огородников, ФТВД **17**, № 2, 7 (2007).
19. В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов, ФТВД **14**, № 2, 7 (2004).
20. В.Д. Гризук, В.Т. Сеньют, С.А. Ковалева, С.В. Гладких, ФТВД **15**, № 2, 116 (2005).

V.N. Volov

EVOLUTION OF THE GEOMETRY OF HIGH-PRESSURE CHAMBERS MADE OF P6M5 STEEL IN THE SYNTHESIS OF SUPERHARD MATERIALS

The evolution of the geometric dimensions of high-pressure chambers (HPC) made of P6M5 steel in the synthesis of superhard materials in industrial conditions is shown. Stable operation of high-pressure apparatus (HPA) of the «lens with a hole» type is observed with the geometric parameters of the HPC corresponding to one of the ratios of the «golden ratio». The data obtained make it possible to optimize the geometry of this type of HPA and to increase their performance ability during operation.

Keywords: high-pressure chamber, high-pressure apparatus, matrix inserts, mechanical stresses, displacement, destruction, superhard materials, cubic boron nitride, synthetic diamond, «golden ratio»

Fig. 1. A fragment of the coupling of the HPA block matrices (before closing): 1 – insert-matrix made of P6M5 steel, 2 – supporting bandage ring made of 35ХГСА steel; D is the

diameter of the HPC along the insert ridge, H_k is the working height of the HPC (the height of the container after the synthesis process: $H_k = H + 2h + h_3$, where h_3 is the thickness of the burr (not shown)), H is the depth of the HPC hole, h is the offset of the insert ridge relative to the bandage ring

Fig. 2. Diagram of the container assembly for the synthesis of superhard materials: a – CBN, δ – SD; 1 – reaction charge, 2 – limestone container on the binder LBS-1, 3 – insulating washers, 4 – graphite heater (synthesis of CBN) and current supply (synthesis of SD), 5 – PVC plastic coupling. This container is assembled into a chamber formed between two block matrices (see Fig. 1).

Fig. 3. The relative change of the diameter D of the HPC during the synthesis of CBN (\diamond) and SD (Δ) with respect to the number of synthesis cycles (a); δ – the same in logarithmic coordinates

Fig. 4. The change of geometric dimensions of the HPC in the synthesis of CBN (\square) and SD (Δ) with respect to the synthesis cycles: a – relative change in the H_k of the height of the HPC; δ – the ratio D of the diameter of the HPC to the height of the H_k container; ε – relative change in the volume of the HPC

Fig. 5. The ratio of relative changes in the diameter D and the height H_k of the container in the synthesis of CBN (\diamond) and AC (Δ) (the number of cycles is indicated next to the marker)

Fig. 6. Evolution of geometric dimensions of inserts-matrices made of steel P6M5 in the synthesis of CBN (\diamond) and SD (Δ) as well as in the synthesis of CBN after the synthesis of AS (\square). The ratio of the total displacement of the ridges of the $2h$ matrix inserts and the parameter D/H with respect to the number of cycles shown next to the marker. An increased number of HPAs that have failed is observed at the values of the number of cycles highlighted by the frame

Fig. 7. The change in the dD/dH ratio with respect to the number of synthesis cycles CBN (\diamond) and SD (Δ) in logarithmic coordinates

Fig. 8. Dependence of the rate of the total displacement of the locking ridge of the insert-matrix $(dD^2 + dh^2)^{0.5}/\text{cycle}$ on the number of synthesis cycles CBN (\diamond) and SD (Δ) in logarithmic coordinates

Fig. 9. HPA failure at different stages with respect to the average value of synthesis cycles CBN (\diamond) and SD (Δ)

Fig. 10. Characteristic defects of inserts-matrices made of steel P6M5, which failed during the synthesis of CBN after approximately 30 (a), 100 (δ), 300 (ε) and 500 (ε) synthesis cycles

PACS: 02.10.De, 02.40.Hw, 03.65.Ca, 03.30.+p

С.В. Терехов

НУЖНО ЛИ ИСПОЛЬЗОВАТЬ КВАТЕРНИОНЫ В ФИЗИКЕ?

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

Статья поступила в редакцию 25 апреля 2021 года

Продemonстрировано построение аналитического продолжения волновой функции с четырьмя аргументами в обычном пространственно-временном континууме в гиперпространство двойных кватернионов. Показаны преимущества применения теории двойных гиперчисел для описания природных явлений. Введены новые операторы и получены не только классические уравнения, но и соотношения, которые обобщают известные модели. Указано на необходимость нового подхода к формулировке и описанию физических явлений и процессов.

Ключевые слова: волновая функция, кватернион, частная производная, оператор, энергия, поле

Введение

Развитие физико-математических представлений о внутреннем строении Природы осуществляется путем обобщения экспериментальных и теоретических данных [1–5], которые видоизменяют основы научных знаний. Период накопления результатов длится порядка пятидесяти лет, а затем происходит эволюционный скачок, последний из которых реализовался в середине XX в. Несмотря на то, что в фундаментальных концепциях физики выявлено достаточно много заблуждений и ошибок [6,7], это пока не привело к обновлению некоторых ее разделов. Поэтому применение новых математических конструкций в физике является актуальной проблемой современного естествознания.

В настоящее время для перестройки физического здания и описания законов Природы привлекаются новые числовые системы (гиперчисла: комплексные, дуальные и двойные кватернионы, октавы), алгебры (Ли, Клиффорда и др.) и геометрические построения (неевклидова, фрактальная, финслерова геометрии). В этой связи возникает необходимость развития и приложения математических соотношений, установленных в различных системах исчисления, к описанию известных фактов и получению новых результатов.

В данной статье излагаются основные посылы автора, изложенные в презентации «Мир кватернионов и физика Природы» на отчетной научной конференции ДонФТИ им. А.А. Галкина за 2020 г. Цель работы – демонстрация нового подхода к моделированию природных явлений на основе развития теории двойных кватернионов.

1. Аналитическое продолжение волновой функции в гиперпространство

Использование математики требует от ученого неукоснительного следования логике построения той или иной теории. В качестве примера рассмотрим применение теории функций комплексной переменной в квантовой физике. Подмножества комплексных, дуальных и двойных чисел образуют множество решений квадратного уравнения $az^2 + bz + c = 0$ с действительными коэффициентами a , b и c . Решения зависят от знака дискриминанта уравнения $\gamma = \text{sign}(D)$ ($D = b^2 - 4ac$) и записываются в виде

$$z_{1,2} = \frac{-b \mp \gamma \sqrt{|D|}}{2a}, \text{ где «цвет» числа равен [8]:}$$

$$\gamma^2 = \begin{cases} -1, & D < 0 - \text{комплексные числа,} \\ 0, & D = 0 - \text{дуальные числа,} \\ +1, & D > 0 - \text{двойные числа.} \end{cases} \quad (1)$$

Комплексные и двойные числа определяют взаимно однозначное соответствие упорядоченных двоек (x, y) плоскости Евклида точкам «комплексной» плоскости, и наоборот (правило 1):

$$\begin{cases} z = x + \gamma y, & x = (z + \bar{z}) / 2, \\ \bar{z} = x - \gamma y, & y = (z - \bar{z}) / 2\gamma. \end{cases} \quad (2)$$

Применение арифметических действий (сложение, вычитание, умножение, деление) приводит к числам из тех же подмножеств, что указывает на групповые свойства (правило 2) и, следовательно, на существование алгебры и функционального анализа. Преобразование (2) позволяет получить аналитическое продолжение функции **двух** переменных в области комплексных и двойных чисел, причем *алгебраическая запись функции по форме совпадает с видом преобразования* (первая система (2), правило 3)

$$f(z, \bar{z}) = u(x, y) + \gamma v(x, y). \quad (3)$$

Комплексная функция (3) ($\gamma^2 = -1$), зависящая от аргумента \bar{z} , не дифференцируема, так как результат вычисления пределов по переменным x и y будет зависеть от порядка устремления этих величин к предельным значениям. Кроме того, интегралы от (3) по разным траекториям зависят от выбранной кривой интегрирования. Поэтому дифференцируемость (аналитичность) функции (3) определяется условиями Коши–Римана (условиями Даламбера–Эйлера) [9,10]. Введя оператор Ли

$$\nabla_L = \frac{\partial}{\partial x} + \gamma \frac{\partial}{\partial y}, \quad (4)$$

подействуем им на (3), приравняем результат к нулю и получим соотношения, задающие независимость (3) от зеркального аргумента \bar{z} , т.е. $f(z, \bar{z}) = f(z)$ (правило 4):

$$\begin{aligned}\nabla_L f(z, \bar{z}) &= \left(\frac{\partial}{\partial x} + \gamma \frac{\partial}{\partial y} \right) [u(x, y) + \gamma v(x, y)] = \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} + \gamma \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y}; \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x}.\end{aligned}\quad (5)$$

Нарушение хотя бы одного из правил 1–4 разрушает логику построения теории функций комплексной переменной. В частности, нельзя объединить две произвольные функции $u(x, y)$ и $v(x, y)$ в конструкцию (3), чего явно недостаточно, чтобы считать (3) комплексной функцией.

В подавляющем числе научных статей, монографий и учебников используют *комплексную* волновую функцию $\psi(\mathbf{r}, t)$, зависящую от радиус-вектора \mathbf{r} положения квантовой частицы в пространстве и времени t (см., напр., [11, с. 47]). Однако авторы не указывают схему аналитического продолжения функции четырех переменных (x, y, z, t) из евклидова пространства в гиперпространство. Уравнение для нахождения этой функции названо в честь Э. Шредингера, опубликовавшего в журнале «Annalen der Physik» (1926 г.) первую работу по квантовой механике с названием «Квантование как задача о собственных значениях» (на русском языке см. [12, 13]). Шредингер исследовал собственные функции действительного переменного $\psi(\mathbf{r})$ и собственные значения оператора Лапласа, что является базой стационарной модели его «волновой механики». Запись нестационарного уравнения Шредингера обсуждалась им в письме Г.А. Лоренцу от 6 июня 1926 г. [13, с. 309]. Он написал: «Неприятно – против этого следует даже возражать – применение комплексных чисел. ψ – все-таки реальная функция...». Решение проблемы преобразования действительной функции **четырёх** переменных из пространства Евклида в комплексную, дуальную или двойную функции соответствующего гиперпространства необходимо искать в теории **кватернионов**.

В периодическом издании «Journal de mathematiques pures et appliquees» (1840 г.) была опубликована статья М.О. Родригеса, посвященная вращениям трехмерного пространства (см., напр., [14]). В ней содержалось почти полное описание алгебры кватернионов, которые Родригес называл параметрами группы вращений, но она осталась незамеченной учеными того времени.

Первая работа «On a new Species of Imaginary Quantities connected with a theory of Quaternions» по гиперкомплексному исчислению была представлена У. Гамильтоном 13 ноября 1843 г. на заседании Ирландской королевской академии. Создатель теории электромагнетизма Д.К. Максвелл писал: «Изобретение исчисления кватернионов есть шаг вперед к познанию величин, связанных с пространством, сравнимое по своему значению лишь с изобретенной Декартом системой координат. Идеи этого исчисления, отвлеченные от его действий и символов, могут быть чрезвычайно полезны во всех областях науки» [15, с. 39]. Параллельно с теорией гиперкомплексных чисел Гамильтона в США Дж. Гиббсом была разработана векторная алгебра (алгебра векторных частей двойных гиперструктур).

2. Кватернионы Гамильтона и векторная алгебра Гиббса

Кватернионом называют упорядоченную четверку действительных чисел (a_0, a_1, a_2, a_3) . Первый член был назван Гамильтоном *скаляром*, а тройку остальных – *вектором*. Векторы – это упорядоченные наборы действительных чисел, которые определяют проекции a_η ($\eta = 1, 2, 3$) направленного отрезка на координатные оси с ортами (векторы единичной длины) i, j и k . При смене системы координат истинный вектор изменяется в соответствии со строго определенными правилами, сохраняющими вектор и его длину, но не количественные значения его проекций. Этим правилам не удовлетворяет «векторная» часть кватернионов Гамильтона в силу правил перемножения чисел i, j и k , образующих левоориентированный базис. Алгебраическая форма записи кватерниона имеет вид

$$q = a_0 + a_1 i + a_2 j + a_3 k, \quad (6)$$

а скалярно-векторная –

$$q = a_0 + \gamma \mathbf{a}, \quad (7)$$

где $\mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3)$.

В физике векторами являются скорость и ускорение материальных тел, прилагаемые к объектам силы, потоки физических величин, напряженности векторных полей и т.д. Векторы одной размерности можно складывать или вычитать арифметически (достаточно просто сложить или найти разность соответствующих проекций) или геометрически (правила треугольника и параллелограмма). Умножение вектора на число (скаляр) сводится к умножению на этот скаляр каждой проекции вектора. Основной проблемой в теории кватернионов было вычисление произведения векторных частей, при решении которой были введены две новые операции: скалярное и векторное произведения направленных отрезков.

В основе арифметики кватернионов Гамильтона лежат 4 единицы (одна действительная и три мнимых, произведения которых вычисляются по правилам, указанным в таблице). Для двойных кватернионов произведения единиц векторной алгебры Гиббса также представлены в таблице. Базис для векторов Гамильтона образует левую упорядоченную тройку ортов (вращение от i к j и от j к k происходит **по** часовой стрелке), а базис для векторов Гиббса – правую (вращение от i к j и от j к k происходит **против** часовой стрелки). В дальнейшем исследовании будем использовать безразмерные величины.

Таблица

Произведения базисных единиц алгебр							
Гамильтона				Гиббса			
$e_i \cdot e_j$	i	j	k	$e_i \cdot e_j$	i	j	k
i	-1	- k	j	i	1	k	- j
j	k	-1	- i	j	- k	1	i
k	- j	i	-1	k	j	- i	1

Точки в гиперпространстве задаются кватернионами положения, записанными в алгебраическом виде

$$q = \tau + ix + jy + kz \quad (8)$$

(τ, x, y, z – действительные величины; i, j, k – комплексные единицы) или скалярно-векторной форме

$$q = \tau + \gamma \mathbf{r} . \quad (9)$$

Здесь $\tau = ct/l$, где c и l – соответственно предельная скорость (скорость света в вакууме, скорость звука в среде) и характерное значение длины (длина свободного пробега частицы, корреляционная длина) для рассматриваемой задачи, t – время; $\mathbf{r} = \mathbf{R}(x, y, z)/l$, в выбранной системе отсчета $\mathbf{R}(x, y, z)$ – радиус-вектор, определяющий положение точки с пространственными координатами x, y и z .

Произведение векторных частей кватернионов осуществляется в соответствии с алгеброй Клиффорда (см., напр., [16]):

$$\gamma \mathbf{r}_1 \gamma \mathbf{r}_2 = \gamma^2 (\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 - \gamma [\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2]), \quad (10)$$

где $\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 = x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2$ – скалярное, а $[\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2] = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \end{vmatrix} = (y_1 z_2 - y_2 z_1) \mathbf{i} + (z_1 x_2 - z_2 x_1) \mathbf{j} + (x_1 y_2 - x_2 y_1) \mathbf{k}$ – векторное произведение векторов. Квадрат нормы двойного кватерниона (9) (при $\gamma^2 = +1$):

$$\|q\|^2 = q \bar{q} = \tau^2 - r^2 = s^2, \quad (11)$$

где $r^2 = |\mathbf{r}|^2 = x^2 + y^2 + z^2$, а величину s в специальной теории относительно-сти (СТО) называют времениподобным интервалом.

При моделировании физического явления важно не только учитывать геометрию объекта, но и выбирать правильную алгебру для описания наблюдения. Согласно теореме Ф.Г. Фробениуса (1878 г.) алгебры действительных чисел, комплексных величин и гиперкомплексных структур (кватернионы, октавы) сохраняют неизменными все арифметические действия. Кроме того, алгебры действительных и комплексных чисел обладают также свойствами коммутативности и ассоциативности, а последующие алгебры эти качества теряют: алгебра комплексных кватернионов – некоммутативна и ассоциативна, алгебра октав – некоммутативна и неассоциативна.

Поиски Гамильтона и его последователей областей применения комплексных кватернионов ($\gamma^2 = -1$) не увенчались успехом. Попытка Максвелла применить их для построения теории электромагнетизма тоже провалилась. Приверженцы «кватернионного прогресса» с течением времени становились все более похожими на фанатиков – их научные работы приобретали размытый и догматический характер. Это привело к тому, что теория ком-

плексных кватернионов Гамильтона очень быстро превратилась в набор неверных суждений, а поэтому неудивительно, что к концу XIX в. комплексные кватернионы стали восприниматься естествоиспытателями с раздражением. Назвав «векторами» чисто мнимые кватернионы, Гамильтон допустил серьезный просчет. Известно, что вектор отличается от любого другого упорядоченного набора чисел законом преобразования при изменении системы отсчета. «Векторы» Гамильтона, к сожалению, этому закону не подчинялись, поэтому они *не годились на роль физических наблюдаемых*. Математически верное описание кватернионов Гамильтона и их правильная интерпретация приведены в работе Родригеса (см., напр., [17,18]). Таким образом, комплексные кватернионы пригодны лишь для описания левовращательных движений твердых тел и создания «фантастических» пейзажей в мультфильмах.

Дуальные кватернионы используются для построения винтового исчисления [19,20]. Применение двойных кватернионов, как показано в работах [16,21–25], позволяет не только получить математическим путем ранее известные физически значимые уравнения, предложенные для описания экспериментальных данных, но и установить новые неизвестные ранее соотношения.

3. Двойные кватернионы и механика материальной точки

В работе [16] исследована система дифференциальных уравнений первого порядка для векторных частей кватернионов, описывающих изменения сопровождающего трехгранника при его движении вдоль естественно параметризованной траектории с учетом возможности поворота трехгранника вокруг вектора бинормали. Показано, что тривиальность одной из геометрических характеристик (нулевое значение кривизны, кручения или поворота) пространственной кривой приводит к осциллирующему характеру поведения соответствующего базисного вектора подвижной системы отсчета. В этой связи было указано на необходимость различать геометрическую структуру траектории движения и физические свойства материальной частицы. Неизменность величины (11) при повороте системы координат в плоскости Otr , тождественном прямолинейному и равномерному движению системы отсчета в евклидовом пространстве, позволяет получить преобразование Лоренца и описать эффекты специальной теории относительности (см., напр., [18]), т.е. предлагаемый подход описывает поведение релятивистских частиц без привлечения дополнительных гипотез.

Исследуем свойства касательного кватерниона $\kappa = \kappa_0 + \gamma \mathbf{\kappa}$, так как он определяет два других базисных кватерниона сопровождающего трехгранника и сопряженные характеристики к кватерниону положения (9) [21]. Он задается нормированным значением бесконечно малого изменения кватерниона положения

$$\kappa = \frac{d\mathbf{r}}{\|\mathbf{dr}\|} = \frac{d\tau}{ds} + \gamma \frac{d\mathbf{r}}{ds} = \kappa_0 + \gamma \mathbf{\kappa}, \quad (12)$$

причем его норма равна единице ($\|\kappa_0 + \gamma \mathbf{\kappa}\|^2 = \kappa_0^2 - |\mathbf{\kappa}|^2 = 1$). Касательный кватернион κ располагается в пространстве, касательном к мировой линии, при этом его скалярная и векторная части задаются формулами

$$\kappa_0 = \frac{1}{\sqrt{1-u^2}}, \quad \mathbf{\kappa} = \kappa_0 \mathbf{u}, \quad (13)$$

где $\mathbf{u} = \mathbf{v}/c$, $u = |\mathbf{u}|$, \mathbf{v} – скорость поступательного движения материальной точки.

Изменения времени dt и радиус-вектора $d\mathbf{r}$ имеют вид

$$d\tau = \kappa_0 ds, \quad d\mathbf{r} = \mathbf{\kappa} ds = \kappa_0 \mathbf{u} ds. \quad (14)$$

Размерную скорость движения материальной точки в гиперпространстве вычислим по формуле (с учетом (12) и (13))

$$V = c \frac{d\mathbf{r}}{ds} = \frac{c}{\sqrt{1-u^2}} + \gamma \frac{\mathbf{v}}{\sqrt{1-u^2}} = c\kappa_0(1 + \gamma \mathbf{u}) = c\mathbf{\kappa}, \quad (15)$$

а ее кватернион энергии-импульса (в системе отсчета, в которой частица неподвижна, она имеет массу покоя m_0) – по выражению

$$P = m_0 V = \frac{m_0 c}{\sqrt{1-u^2}} + \gamma \frac{m_0 \mathbf{v}}{\sqrt{1-u^2}} = \frac{E}{c} + \gamma \mathbf{P} = m_0 c \mathbf{\kappa} = P_0 \mathbf{\kappa}, \quad (16)$$

где $E = mc^2$ – энергия частицы, $\mathbf{P} = m\mathbf{v}$ – ее импульс, а $P = E_0/c = m_0 c$ – импульс в состоянии покоя, $E_0 = m_0 c^2$ – энергия частицы в неподвижной системе отсчета,

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-u^2}} \quad (17)$$

– масса движущейся частицы. Норма кватерниона (16) имеет вид

$$\|P\|^2 = PP^* = P^*P = \frac{E^2}{c^2} - |\mathbf{P}|^2 = P_0^2 \|\mathbf{\kappa}\|^2 = \frac{E_0^2}{c^2}. \quad (18)$$

При малых скоростях движения ($u \ll 1$, $m \approx m_0 \left(1 + \frac{1}{2}u^2\right)$) энергия частицы

$$E = mc^2 \approx E_0 + \frac{m_0 v^2}{2} = E_0 + K, \quad (19)$$

где $K = m_0 v^2/2$ – кинетическая энергия. Отметим, что формулы (11), (17)–(19) совпадают с соответствующими формулами специальной теории относительности [26]. Разделив выражение (16) на импульс в состоянии покоя $P_0 = E_0/c = m_0 c$, получим касательный кватернион κ , который запишем в физическом представлении:

$$P = \frac{P}{P_0} = \kappa = \frac{E}{E_0} + \gamma \frac{\mathbf{P}}{m_0 c} = \varepsilon + \gamma \mathbf{p}, \quad (20)$$

где безразмерные величины энергии $\varepsilon = \kappa_0$ и импульса $\mathbf{p} = \kappa_0 \mathbf{u} = \varepsilon \mathbf{u}$. Последнее равенство показывает, что импульс материальной точки определяет конвективный поток энергии.

Сила F , действующая на частицу в гиперпространстве:

$$F = \frac{c}{l} \frac{dP}{ds} = \frac{dE}{cdt\sqrt{1-u^2}} + \gamma \frac{d\mathbf{P}}{dt\sqrt{1-u^2}} = \frac{dE}{cdt_0} + \gamma \frac{d\mathbf{P}}{dt_0} = F_0 + \gamma \mathbf{F}, \quad (21)$$

здесь $dt_0 = dt\sqrt{1-u^2}$ – временной промежуток в покоящейся системе отсчета.

В консервативной системе (отсутствует скалярная сила $F_0 = 0$, ответственная за диссипацию энергии, т.е. механическая энергия сохраняется) действует только векторная сила, поэтому $F \approx \gamma \mathbf{F}$. При малых скоростях движения ($u \ll 1$) масса частицы $m \approx m_0$, импульс $\mathbf{p} \approx m_0 \mathbf{v}$, а вектор \mathbf{F} принимает вид силы в теории Ньютона [27]: $\mathbf{F} \approx \frac{d\mathbf{p}}{dt} = m_0 \frac{d\mathbf{v}}{dt} = m_0 \mathbf{a}$. Обращение силы \mathbf{F} в нуль приводит к сохранению импульса частицы \mathbf{P} .

В работе [21] также продемонстрирована неоднозначность определения кватернионного момента импульса, связанная с различием скалярных частей двойных кватернионов (они задают фазы волн, которые распространяются в противоположных направлениях). При исследовании вращательного движения было установлено, что пропорциональность кватернионов положения и вращения не только отображает корпускулярно-волновой дуализм частиц, но и указывает на спиральный тип движения частицы в пространстве скоростей.

4. Дифференцируемость функций двойных кватернионов

Для изучения поведения достаточно большого числа частиц, суммарное поведение которых приводит к возникновению среды в том или ином агрегатном состоянии, требуется развитие гиперкомплексного дифференциального исчисления [22]. При выводе уравнений эволюционных преобразований локальной области системы во времени используют частную (локальную) производную $\partial/\partial\tau$, а в пространстве – оператор Гамильтона (оператор «набла»):

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}. \quad (22)$$

Если центр масс области движется со скоростью \mathbf{u} , то в транспортных уравнениях применяют субстанциональную (материальную) производную [28,29]:

$$\frac{d}{d\tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} + \mathbf{u} \cdot \nabla, \quad (23)$$

где второе слагаемое с математической точки зрения определяет производную по направлению скорости, а с физической – является конвективной составляющей движения. Следовательно, частные производные описывают изменения физической величины в окрестности выделенной точки, а субстанциональная производная – в любой точке среды.

Касательное пространство порождается применением гиперкомплексного 4-градиента (оператор «тетра» [22]) к кватернионной функции

$$\diamond = \frac{\partial}{\partial \tau} + \gamma \nabla, \quad (24)$$

норма которого

$$\|\diamond\|^2 = \diamond \bar{\diamond} = \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \Delta = -\square, \quad (25)$$

где Δ – оператор Лапласа, \square – оператор Даламбера [30]. Субстанциональной (материальной) производной называется производная вдоль безразмерного кватерниона скорости $1 + \gamma \mathbf{u} = V / c \kappa_0$ [22], т.е.

$$D = (1 + \gamma \mathbf{u}) \left(\frac{\partial}{\partial \tau} + \gamma \nabla \right) = \frac{d}{d\tau} + \gamma \frac{d}{d\mathbf{r}}, \quad (26)$$

здесь $\frac{d}{d\tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} + \mathbf{u} \cdot \nabla$ и $\frac{d}{d\mathbf{r}} = \nabla + \mathbf{u} \frac{\partial}{\partial \tau} - [\mathbf{u} \times \nabla]$ – субстанциональные производные по времени и пространству соответственно. Отметим, что субстанциональная производная по времени широко используется в гидродинамике, а субстанциональная производная по пространственным координатам является новым оператором в физической теории.

Если отсутствует 4-градиент функции $\Phi(q, \bar{q}) = \varphi(\tau, \mathbf{r}) + \gamma \mathbf{A}(\tau, \mathbf{r})$ (скалярная и векторная функции зависят от действительных аргументов) в некоторой локальной области, то выполняются равенства

$$\diamond \Phi = 0 : \begin{cases} \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \operatorname{div} \mathbf{A} = 0, \\ \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \tau} + \operatorname{grad} \varphi - \operatorname{rot} \mathbf{A} = 0, \end{cases} \quad (27)$$

обеспечивающие независимость функции Q от зеркального аргумента \bar{q} . Следовательно, уравнения (27) являются аналогом условий Коши–Римана (5), т.е. в такой области кватернионная функция Q будет гипераналитической (гиперрегулярной). Отметим, что второе уравнение системы (27) отображает теорему Гельмгольца [31, с. 177–178; 32, с. 209–220; 33, с. 59], если обозначить $\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \tau} = \mathbf{X}$. Например, для кватерниона энергии-импульса (20) уравнения (27) принимают вид

$$\diamond P = 0 : \begin{cases} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} + \operatorname{div} \mathbf{p} = 0, \\ \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \tau} + \operatorname{grad} \varepsilon - \operatorname{rot} \mathbf{p} = 0. \end{cases} \quad (27a)$$

Первое уравнение системы (27a) описывает локальный закон сохранения массы, а второе – динамику локальных движений.

Таким образом, физическая интерпретация системы равенств (27) состоит в следующем: если векторная часть кватерниона Φ описывает поток его скалярной составляющей ($\mathbf{A} = \phi \mathbf{u} = -\alpha \nabla \phi$, α – кинетический коэффициент), то первое уравнение системы (27) описывает локальный закон сохранения величины ϕ (кинетический закон). При этом второе уравнение задает эволюцию потока во времени (течение) и является динамическим законом. Для полевых переменных первое уравнение системы (27) описывает калибровку Лоренца (см., напр., [33]), а второе – отсутствие внешних и определение внутренних сил. Следовательно, система (27) отображает дуалистическое единство необратимости и обратимости движений локальной области.

Используя соотношения теории поля [30], легко показать, что систему уравнений (27) можно преобразовать к виду

$$\begin{cases} \square \phi(\tau, \mathbf{r}) = 0, \\ \square \mathbf{A}(\tau, \mathbf{r}) + 2 \operatorname{rot}(\operatorname{rot} \mathbf{A}(\tau, \mathbf{r})) = 0, \end{cases} \quad (28)$$

который определяет гипергармоническую кватернионную функцию Φ .

Применение субстанционального оператора (26) к кватернионной функции Φ и обращение этой производной в нуль ($D\Phi = 0$) приводит к уравнениям, подобным (27), но в которых локальные производные заменены на субстанциональные. Эти уравнения выполняются в любой точке локальной области. Условием их возникновения является компланарность векторов \mathbf{u} , \mathbf{A} и $\operatorname{rot} \mathbf{A}$, т.е. обращение в нуль смешанного произведения этих векторов.

Решение задачи на отыскание собственных функций и значений оператора «тетра» (24) $\diamond Q = \lambda_1 Q$ путем введения замены $Q = F \exp(\lambda_1 \tau)$ дает для функции F систему уравнений (27). Если кватернион F является гипергармонической функцией, то в локальной области возникают затухающие ($\lambda_1 < 0$) или нарастающие ($\lambda_1 > 0$) по амплитуде периодические движения. Поиск кватерниона, удовлетворяющего уравнению $\diamond Q = \lambda_1 \bar{Q}$, путем аналогичной замены ($Q = F \exp(\lambda_2 \tau)$) при условии перехода к уравнениям с оператором Даламбера демонстрирует появление в локальной области «зарядов» и «токов» [22]. В работе [22] также описан сценарий возникновения иерархических движений и получено правило дифференцирования для произведения кватернионных функций. В частности, локальная производная от произведения двух гиперкомплексных функций F и G имеет вид

$$\diamond(FG) = (\diamond F)G + F(\diamond G) + Q_\Delta, \quad (29)$$

где Q_Δ – дефект кватернионной производной, связанный с неассоциативностью, некоммутативностью и операцией взятия комплексного сопряжения от гиперфункций. Обращение дефекта кватернионной производной в нуль ($Q_\Delta = 0$) приводит к стандартному правилу дифференцирования произведения двух функций.

5. Теория Максвелла и двойные гиперфункции

В работе [23] было показано существование ситуации, при которой на неподвижную локальную область оказывает воздействие внешнее поле с напряженностью $\bar{E} = 0 - \gamma E$ [24]. Тогда выполняются соотношения вида

$$D\Phi = 0 \Leftrightarrow \diamond\Phi = \bar{E} : \begin{cases} \frac{\partial\varphi}{\partial\tau} + \operatorname{div} \mathbf{A} = 0, \\ \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial\tau} + \operatorname{grad} \varphi - \operatorname{rot} \mathbf{A} = -\mathbf{E}. \end{cases} \quad (30)$$

Первое уравнение системы (30) задает *калибровку Лоренца*, а второе – позволяет ввести поля двух типов: локально-градиентное (электрическое)

$$\mathbf{E}_1 = -\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial\tau} - \operatorname{grad} \varphi \quad (31)$$

и вихревое (магнитное)

$$\mathbf{E}_2 = \operatorname{rot} \mathbf{A}, \quad (32)$$

т.е. записать второе уравнение (30) в виде $\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2$.

Применение операции дивергенции к уравнениям (31) и (32) с учетом первого уравнения (30) приводит к уравнениям

$$\operatorname{div} \mathbf{E}_1 = \frac{\partial^2\varphi}{\partial\tau^2} - \Delta\varphi = -\square\varphi, \quad (33)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{E}_2 = 0. \quad (34)$$

Поддействовав оператором ротора на (31), с учетом определения (32) получим

$$\operatorname{rot} \mathbf{E}_1 = -\frac{\partial\mathbf{E}_2}{\partial\tau}. \quad (35)$$

Вычислив частную производную по времени от (31) и применив к первому уравнению системы (30) оператор «набла», найдем уравнение

$$\operatorname{rot} \mathbf{E}_2 = \frac{\partial\mathbf{E}_1}{\partial\tau} + \square\mathbf{A}. \quad (36)$$

Сравнение уравнений (31)–(36) с теорией электромагнитного поля Максвелла в форме Хевисайда (см., напр., [30, п. 4.12]) показывает, что векторная функция \mathbf{E}_1 описывает «электрическое» поле, а \mathbf{E}_2 – «магнитное». При этом выполняются равенства

$$\square\varphi = -4\pi\rho, \quad (37)$$

$$\square\mathbf{A} = -4\pi\mathbf{j}, \quad (38)$$

здесь ρ – скалярная функция плотности распределения «заряда», а \mathbf{j} – векторная функция плотности «тока». После введения гиперкомплексной плотности распределения «заряда»

$$Q = \rho + \gamma \mathbf{j} \quad (39)$$

соотношения (37) и (38) можно записать в кватернионном виде

$$\square \Phi = -4\pi Q. \quad (40)$$

Таким образом, **уравнения Максвелла** являются следствием отсутствия субстанционального градиента [21] кватернионного поля $\Phi(q)$ при действии на локальную область внешнего поля специфического вида [23] и наложения на потенциалы калибровки Лоренца при ее естественном возникновении в теории двойных кватернионов.

В работе [23] также показано, что *калибровка Кулона* ($\text{div} \mathbf{A} = 0$) соответствует полю со стационарным скалярным потенциалом и преобразованию (37) в уравнение Пуассона (в единицах системы СГС) [34, с. 56]. *Калибровка Лапласа* [30, п. 4.11] задается соотношениями $\text{div} \mathbf{A} = 0$ и $\text{rot} \mathbf{A} = 0$, при этом уравнение (37) переходит в уравнение Лапласа ($\Delta \varphi = 0$). Это означает, что в локальной области отсутствуют «заряды» и «магнитное» поле, а также наблюдается стационарное скалярное поле φ , порождающее «электрическое» поле. Отметим, что кватернионное поле не достигает экстремального значения в областях, где выполняется уравнение Лапласа, и концентрируется в тех точках, где $\Delta \varphi < 0$ [33]. Отсутствие в локальной области «зарядов» и «токов» описывается уравнением Даламбера (уравнение (40) с нулевой правой частью). Периодические пространственно-временные изменения кватернионного поля $\Phi(q)$ могут сформировать периодические образования типов «кристалл» или «структура Тьюринга» (см., напр., [35]).

6. Кинетический и динамический уровни описания природных явлений

Если плотность распределения «заряда» (39) описывается гипераналитической функцией, то выполняются условия вида (27) [24]:

$$\diamond Q = 0: \begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \text{div} \mathbf{j} = 0, \\ \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial \tau} + \text{grad} \rho - \text{rot} \mathbf{j} = 0. \end{cases} \quad (41)$$

Если центр масс локальной области движется со скоростью \mathbf{u} , но остаются неизменными условия (41), то первое уравнение (41) можно переписать в виде

$$\frac{d\rho}{d\tau} + \text{div} \mathbf{J} = -\rho \text{div} \mathbf{u}, \quad (42)$$

здесь $\frac{d}{d\tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} + \mathbf{u} \cdot \nabla$ – материальная производная по времени, $\mathbf{J} = \mathbf{j} - \rho \mathbf{u}$ – субстанциональная плотность «тока», равная разности векторов истинной плотности «тока» \mathbf{j} и конвективной компоненты $\rho \mathbf{u}$. Для несжимаемой среды ($\text{div} \mathbf{u} = 0$) субстанциональное уравнение сохранения плотности распределения «заряда» (42) принимает вид

$$\frac{d\rho}{d\tau} + \operatorname{div}\mathbf{J} = 0. \quad (43)$$

Если в среде отсутствует «ток» ($\mathbf{j} = 0$), но присутствует конвективное перемещение «заряда», то субстанциональная плотность «заряда»

$$\mathbf{J} = -\rho\mathbf{u}. \quad (44)$$

Силу, действующую на движущийся «заряд» в кватернионном поле вида (30), определим формулой

$$F = QE = \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} + \gamma(\rho\mathbf{E} - [\mathbf{J} \times \mathbf{E}]), \quad (45)$$

где кватернион заряда $Q = \rho + \gamma\mathbf{J}$, скалярная часть кватерниона (45) определяет скорость диссипации энергии

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = \mathbf{J} \cdot \mathbf{E}, \quad (46)$$

а векторная – силу, действующую на «заряд»:

$$\mathbf{F} = \rho\mathbf{E} - [\mathbf{J} \times \mathbf{E}]. \quad (47)$$

При коллинеарности плотности «тока» \mathbf{J} вектору напряженности «электрического» поля \mathbf{E}_1 ($\mathbf{J} \parallel \mathbf{E}_1$) из правой части равенства (47) исчезает вычитаемое $[\mathbf{J} \times \mathbf{E}_1]$. В этом случае указанные величины связаны соотношением

$$\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}_1, \quad (48)$$

где σ – электропроводность среды. Для стационарного векторного поля \mathbf{A} выражение (48) описывает закон Ома, сформулированный в дифференциальном виде [36, с. 14].

С учетом введенных определений и при выполнении (48) равенство (47) запишется в виде

$$\mathbf{F} = \rho\mathbf{E}_1 + \rho[\mathbf{u} \times \mathbf{E}_2] + \rho\mathbf{E}_2 - [\mathbf{j} \times \mathbf{E}_2]. \quad (49)$$

Если выполняется равенство

$$\rho\mathbf{E}_2 - [\mathbf{j} \times \mathbf{E}_2] = 0, \quad (50)$$

то соотношение (49) является стандартным выражением для силы, действующей на «заряд» в «электрическом» и «магнитном» полях, причем второе слагаемое в (49) описывает силу Лоренца

$$\mathbf{F}_L = \rho[\mathbf{u} \times \mathbf{E}_2]. \quad (51)$$

Отсюда следует, что стандартное выражение для силы, действующей на «заряд» в «электрическом» и «магнитном» полях, возникает тогда, когда происходит конвективный перенос «заряда», выполняется дифференциальный закон Ома и справедливо выражение (50).

Описание необратимых процессов [25] базируется на: законе диффузии Фика (см., напр., [37, с. 8]): диффузионный поток \mathbf{j} связан с градиентом концентрации вещества $\nabla c = \operatorname{grad} c$ соотношением

$$\mathbf{j} = -D\nabla c \quad (52)$$

(D – коэффициент диффузии); законе теплопроводности Фурье (см., напр., формулу (1.2.10а) из [38, с. 18]), при этом поток тепла \mathbf{j}_T описывается выражением

$$\mathbf{j}_T = -K_T \nabla T \quad (53)$$

(K_T – коэффициент температуропроводности, ∇T – градиент температуры T); а также на других законах, вид которых соответствует первому уравнению системы (27).

В настоящее время обсуждается анализ уравнений, описывающих необратимые процессы в объектах наноуровня с учетом эридетарности (памяти), нелокальности и высокой скорости эволюции [39]. Выход за рамки классических законов Фика и Фурье наблюдается также при решении кватернионного уравнения, описывающего возникновение иерархии подобия [22,40], например, при диффузии

$$\diamond C = \xi \bar{C}, \quad (54)$$

где $C = c + \gamma \mathbf{j}$ – концентрационный кватернион, \mathbf{j} – диффузионный поток, ξ – коэффициент подобия. Уравнение (54) тождественно системе уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial \tau} + \operatorname{div} \mathbf{j} = \xi c, \\ \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial \tau} + \operatorname{grad} c - \operatorname{rot} \mathbf{j} = -\xi \mathbf{j}. \end{cases} \quad (55)$$

Из второго уравнения системы (55) видно, что при выполнении соотношения

$$\frac{\partial \mathbf{j}}{\partial \tau} - \operatorname{rot} \mathbf{j} = 0 \quad (56)$$

система (55) переходит в систему уравнений модели Фика с линейным по концентрации источником (стоком):

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial \tau} + \operatorname{div} \mathbf{j} = \xi c, \\ \operatorname{grad} c = -\xi \mathbf{j}, \\ \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial \tau} - \operatorname{rot} \mathbf{j} = 0, \end{cases} \quad (57)$$

где обратная величина $\xi^{-1} = D$ определяет коэффициент диффузии. Таким образом, первый закон Фика отображает возникновение иерархии подобия при условии, задаваемом уравнением (56).

Выводы

1. В квантовой механике и других разделах физики зачастую используют комплексные волновые функции от **двух** переменных ψ_2 , а также от **четырёх**

аргументов ψ_4 . Без указания способа получения функции ψ_4 как аналитического продолжения аналогичной функции из пространства-времени Евклида и без определения условий независимости ψ_4 от комплексно-сопряженных аргументов (типа условий Коши–Римана) ее использование недопустимо. Поэтому все математические решения уравнений с этой функцией и их физические интерпретации научно не обоснованы и сомнительны.

2. Наличие большого числа заблуждений и ошибочных суждений в ряде разделов физики выдвигает на первый план необходимость критического анализа этих разделов с целью избавления от неверных умозаключений и последующего внесения изменений в учебники по физике всех уровней образования.

3. Объединение кватернионного подхода Гамильтона и векторной алгебры Гиббса в алгебру двойных кватернионов позволяет математически верно и физически адекватно описывать природные явления и процессы.

4. В алгебре двойных кватернионов простота и естественность получения уравнений, которые ранее были получены при описании экспериментальных данных, указывает на необходимость применения новых математических подходов в теоретической физике.

1. П.С. Кудрявцев, История физики. Т. 1. От древности до Менделеева, Учпедгиз, Москва (1956).
2. П.С. Кудрявцев, История физики. Т. 2. От Менделеева до открытия квант (1870–1900 гг.), Учпедгиз, Москва (1956).
3. П.С. Кудрявцев, История физики. Т. 3. От открытия квант до создания квантовой механики (1900–1925), Просвещение, Москва (1971).
4. Я.Г. Дорфман, Всемирная история физики (с древнейших времен до конца XVIII века), Наука, Москва (1974).
5. Я.Г. Дорфман, Всемирная история физики (с начала XIX до середины XX вв.), Наука, Москва (1979).
6. И.П. Базаров, Заблуждения и ошибки в термодинамике, Едиториал УРСС, Москва (2003).
7. Ю.И. Петров, Заблуждения и ошибки фундаментальных концепций физики, КД Либроком, Москва (2013).
8. И.Л. Кантор, А.С. Солодовников, Гиперкомплексные числа, Наука, Москва (1973).
9. В. Босс, Лекции по математике. Т. 9: ТФКП, Изд-во ЛКИ, Москва (2007).
10. В.Д. Морозова, Теория функций комплексного переменного, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва (2009).
11. А.В. Астахов, Ю.М. Широков, Курс физики в 3-х томах. Т. 3. Квантовая физика, Наука, Москва (1983).
12. Э. Шредингер, УФН **122**, 621 (1977).
13. Э. Шредингер, Избранные труды по квантовой механике, Наука, Москва (1976).
14. М.О. Rodrigues, J. Math. Pures Appl. (Série 1) **5**, 380 (1840).
15. Дж.К. Максвелл, Статьи и речи, Наука, Москва (1968), с. 39
16. С.В. Терехов, ФТВД **25**, № 1–2, 5 (2015).
17. S.L. Altmann, Math. Mag. **62**, 291 (1989).

18. С.В. Терехов, Механика для теоретиков, Цифровая типография, Донецк (2020).
19. Ф.М. Диментберг, Винтовое исчисление и его приложение в механике, Наука, Москва (1965).
20. Ф.М. Диментберг, Теория винтов и ее приложения, Наука, Москва (1978).
21. С.В. Терехов, ФТВД **25**, № 3–4, 112 (2015).
22. С.В. Терехов, ФТВД **26**, № 1–2, 106 (2016).
23. С.В. Терехов, ФТВД **26**, № 3–4, 129 (2016).
24. С.В. Терехов, ФТВД **27**, № 3, 69 (2017).
25. С.В. Терехов, ФТВД **28**, № 2, 74 (2018).
26. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теоретическая физика. Т. II. Теория поля, Наука, Москва (1973).
27. Я.Л. Геронимус, Теоретическая механика. Очерки об основных положениях, Наука, Москва (1973).
28. И. Дьярмати, Неравновесная термодинамика, Мир, Москва (1974).
29. Н.Н. Лапшев, Основы гидравлики и теплотехники, Академия, Москва (2012).
30. А.И. Борисенко, И.Е. Тарапов, Векторный анализ и начала тензорного исчисления, Вища школа, Харьков (1986).
31. Г. Корн, Т. Корн, Справочник по математике, Наука, Москва (1973).
32. Н.Е. Кочин, Векторное исчисление и начала тензорного анализа, Наука, Москва (1965).
33. Ф.М. Морс, Г. Феибах, Методы теоретической физики. Т. 1, ИЛ, Москва (1958).
34. А.В. Астахов, Ю.М. Широков, Электромагнитное поле, Наука, Москва (1980).
35. С.В. Терехов, ФТВД **22**, № 1, 33 (2012).
36. А.А. Власов, Макроскопическая электродинамика, Физматлит, Москва (2005).
37. Б.С. Бокштейн, Диффузия в металлах, Металлургия, Москва (1978).
38. М. Био, Вариационные принципы в теории теплообмена, Энергия, Москва (1975).
39. А.И. Жмакин, ЖТФ **91**, 5 (2021).
40. С.В. Терехов, ФТВД **30**, № 3, 17 (2020).

S.V. Terekhov

SHOULD WE USE QUATERNIONS IN PHYSICS?

The construction of an analytical extension of a wave function with four arguments in the common space-time continuum to the hyperspace of double quaternions is demonstrated. The advantages of application of the theory of double hypernumbers to description of natural phenomena are shown. New operators are introduced and not only classical equations, but also the relations that generalize the known models are obtained. The necessity of a new approach to formulation and description of physical phenomena and processes is pointed out.

Keywords: wave function, quaternion, partial derivative, operator, energy, field

PACS: 02.10.Ud, 02.10.Yn, 02.40.-k

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

СВЯЗЬ ОСНОВНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КАЛИБРОВОЧНОГО СООТНОШЕНИЯ С УРАВНЕНИЕМ ГРЮНАЙЗЕНА

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

Статья поступила в редакцию 23 декабря 2021 года

Приведено фундаментальное термодинамическое калибровочное соотношение, записанное в терминологии исчисления внешних дифференциальных форм (в виде равенства 2-форм и в виде равенства их отношения единице), которое связывает тепловые и механические величины. Продемонстрирована возможность использования этого соотношения для установления связей между термодинамическими коэффициентами, в том числе соотношения Грюнайзена.

Ключевые слова: термодинамические переменные и коэффициенты, калибровочное соотношение, параметр Грюнайзена, внешние дифференциальные формы, метод якобианов

Введение. В работах авторов [1–10] была продемонстрирована эффективность применения внешних дифференциальных форм в физике на примере термодинамики. Проще всего это проявляется для четырехмерного пространства термодинамических переменных.

Наиболее наглядно и эффективно работа с внешними дифференциальными формами может быть представлена как альтернатива методу якобианов [6–10].

В физике и математике часто ставится задача перехода от одних переменных к другим, традиционно решаемая при помощи якобианов. В исчислении внешних дифференциальных форм переход от одних переменных (u, v) к другим (x, y) записывается как

$$\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v = J \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y. \quad (1)$$

Предлагаем формально переписать указанное соотношение в виде дроби, выражающей коэффициент J (якобиан) следующим образом:

$$J = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}. \quad (2)$$

По сути дела, в (2) используется и традиционная, и альтернативная (в виде отношения 2-форм) форма записи якобиана. В развернутом виде выражение (2) может быть записано как комбинация производных (якобиан) и как комбинация отношений 2-форм:

$$J = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y = \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} \cdot \frac{\tilde{d}v \wedge \tilde{d}x}{\tilde{d}y \wedge \tilde{d}x} - \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}x}{\tilde{d}y \wedge \tilde{d}x} \cdot \frac{\tilde{d}v \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}. \quad (3)$$

Связь, отражающая обратный переход, будет иметь вид

$$J^{-1} \equiv \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \frac{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}. \quad (4)$$

Очевидно, что $J \cdot J^{-1} = 1$.

Использование калибровочного соотношения для получения связей между термодинамическими коэффициентами. Опираясь на формулы (1)–(4), авторы [6–9] продемонстрировали простоту получения соотношений между термодинамическими величинами. Для этого удобно пользоваться калибровочным соотношением (см. прил. 1)

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V. \quad (5)$$

Его можно переписать в виде

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = 1. \quad (6)$$

Соотношения (5) и (6) представляют собой фундаментальную связь между термодинамическими величинами (T, S, P, V). Она очень легко доказывается с помощью выражения (1). Пусть в левой части (1) стоит 2-форма $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S$. Тогда, используя разложение 1-форм по внешним дифференциалам независимых переменных (P, V) и выполняя вычисления с учетом правил исчисления внешних дифференциальных форм, будем иметь тождество, из которого делается вывод о равенстве якобиана единице.

Очевидно, что 2-формы, содержащиеся в калибровочном соотношении, могут быть получены повторным дифференцированием 1-форм термодинамических потенциалов и путем их перемножения (см. прил. 1).

Соответственно, калибровочное соотношение может быть представлено как в виде равенства 2-форм, получаемого, например, из 1-форм термодинамических потенциалов повторным дифференцированием или непосредственно перемножением 1-форм термодинамических величин (см. прил. 1), так и в виде отношения (формального) 2-форм (5).

Продемонстрируем метод оперирования с условными единицами. За отправную точку возьмем дробь вида (2). Условными единицами будем называть фундаментальную дробь, содержащуюся в калибровочном соотношении (5), а также дроби типа $(\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v) / (\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v)$, тождественно равные единице (переменные u и v выбираются из множества (P, V, T, S))

Методология преобразования фундаментального соотношения типа (5) на начальном этапе подразумевает либо разложение вида (3) с последующим использованием других условных единиц, либо непосредственное умноже-

ние равенства (5) на ту или иную условную единицу. Можно также применять комбинированный метод, в котором на определенном этапе используется равенство (3).

Преобразуем фундаментальную (калибровочную) единицу согласно методологии (3):

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

Теперь распишем каждое слагаемое в (7) в отдельности. Так,

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} &= \frac{1}{(\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V) / (\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V)} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot 1 = \\ &= \frac{1}{\partial(P, V) / \partial(T, V)} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = \\ &= \frac{1}{(\partial P / \partial T)_V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} = \frac{1}{P\beta_V} \cdot \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \cdot \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} = \\ &= \frac{1}{P\beta_V} \cdot \frac{C_P}{T} \cdot \frac{1}{V\alpha_P} = \frac{C_P}{TVP\beta_V\alpha_P}. \end{aligned} \quad (8)$$

Пропуская промежуточные выкладки, приведем второе слагаемое в (7) к виду

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} &= \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} = \\ &= \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = \frac{1}{V\alpha_P} \cdot \frac{C_V}{T} \cdot \frac{1}{P\beta_V} = \frac{C_V}{TVP\alpha_P\beta_V}. \end{aligned} \quad (9)$$

Таким образом, согласно (7)–(9) имеем уравнение

$$1 = \frac{C_P - C_V}{PVT\alpha_P\beta_V}. \quad (10)$$

Несколько иной путь преобразования частей равенства (7) приводит к следующим результатам. Первое слагаемое можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} &= \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot 1 \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot 1 = \\ &= \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = \\ &= \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} = \\ &= \frac{V}{K_T} \cdot \frac{1}{V\alpha_P} \cdot \frac{C_P}{T} \cdot \frac{1}{V\alpha_P} = \frac{C_P}{TVK_T\alpha_P^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Применяя методологию условных единиц, по аналогии с (11) преобразуем и второе слагаемое из (7):

$$\begin{aligned}
 \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}V}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} &= \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}P} \cdot 1 \cdot \frac{\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}V}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} \cdot 1 = \\
 &= \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P}{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}V}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P}{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P} = \\
 &= \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P}{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}V}{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} = \\
 &= 1 \cdot \frac{1}{V\alpha_P} \cdot \frac{\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}V}{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}V}{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} \left(-\frac{1}{V\alpha_P} \right) = \\
 &= -\left(\frac{1}{V\alpha_P} \right)^2 \frac{\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}V}{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}V}{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P} = \left(\frac{1}{V\alpha_P} \right)^2 \cdot \frac{C_V}{T} \cdot \frac{V}{K_T} = \frac{C_V}{TVK_T\alpha_P^2}. \quad (12)
 \end{aligned}$$

Таким образом, на основе (11), (12) из (7) получим

$$1 = \frac{C_P - C_V}{TVK_T\alpha_P^2}. \quad (13)$$

Приравнявая выражения (10) и (13), будем иметь следующую связь между термодинамическими коэффициентами:

$$P\beta_V = K_T\alpha_P. \quad (14)$$

Формула (14) доказывается гораздо легче, чем (10) и (13) (см. «Замечания»). В этом контексте выполнение этого равенства служит косвенным доказательством выражений (10) и (13).

Вспомним, что отличие изобарической и изохорической теплоемкостей в твердом теле связано с ангармонизмом [7–9]:

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

В этом контексте из (13) и (15) получаем уравнение Грюнайзена:

$$1 = \frac{C_V \gamma_G}{VK_T \alpha_P}. \quad (16)$$

Здесь $\gamma_G = V(\partial P / \partial U)_V$ – параметр Грюнайзена для изотропной среды [1,6–9].

Рассмотрим еще один вариант преобразования соответствующих слагаемых в (7) с использованием других условных единиц.

Преобразуем первое слагаемое.

$$\begin{aligned}
 \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}V}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}P}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}P} &= \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}V}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} \cdot 1 \cdot \frac{\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}P}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}P} \cdot 1 = \\
 &= \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}V}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}P}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S} =
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} = \\
 &= \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot 1 \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} \cdot 1 = \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} = \\
 &= \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = \\
 &= - \frac{T}{C_V} \cdot V \alpha_S \cdot P \beta_S = - \frac{TV P \alpha_S \beta_S}{C_V}. \quad (17)
 \end{aligned}$$

С другой стороны, это же слагаемое при учете соотношения (5) может быть представлено в виде

$$\frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} = \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} = \frac{\beta_S}{\beta_V}. \quad (18)$$

Другое направление преобразований этого слагаемого (см. «Замечания») приведет нас к следующим эквивалентным соотношениям:

$$\frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} = - \frac{K_S}{K_T} \cdot \frac{\alpha_S}{\alpha_P}, \quad (19)$$

$$\frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} = \frac{C_P}{TV P \beta_V \alpha_P}. \quad (20)$$

Сравнивая последовательно между собой (17)–(20), можно получить дополнительные соотношения между термодинамическими коэффициентами, в частности

$$\frac{PVT \alpha_S \beta_V}{C_V} = -1. \quad (21)$$

Теперь преобразуем второе слагаемое в (7).

$$\begin{aligned}
 &\frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot 1 \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot 1 = \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} = \\
 &= \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = \\
 &= - \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} \cdot 1 \cdot V \alpha_S \cdot (-1) = V \alpha_S \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = \\
 &= V \alpha_S \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} = \frac{V \alpha_S}{V \alpha_P} \cdot (-1) = - \frac{\alpha_S}{\alpha_P}. \quad (22)
 \end{aligned}$$

Согласно (7) на основании (21) и (22) получаем следующую связь:

$$1 = \frac{\alpha_S}{\alpha_P} - \frac{TV P \alpha_S \beta_S}{C_V}. \quad (23)$$

Последнее равенство можно упростить, используя соотношение (21), следующим образом:

$$\frac{\alpha_S}{\alpha_P} + \frac{\beta_S}{\beta_V} = 1. \quad (24)$$

Если учесть, что параметр Грюнайзена может быть представлен как $\gamma_G = -1/(T\alpha_S)$ (см. [6–9], а также прил. 2), то из (24) получим нетривиальный вид соотношения Грюнайзена:

$$\frac{\beta_S}{\beta_V} = 1 + \frac{1}{T\gamma_G \alpha_P}. \quad (25)$$

В то же время правую часть выражения (25) можно представить как

$$1 + \frac{1}{T\gamma_G \alpha_P} = \frac{1 + T\gamma_G \alpha_P}{T\gamma_G \alpha_P} = \frac{C_P / C_V}{(C_P / C_V) - 1} = \frac{\beta_S}{\beta_V}.$$

Тогда будем иметь

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\beta_S}{\beta_S - \beta_V}. \quad (26)$$

Можно показать [9], что левая часть формулы (26) можно преобразовать к виду

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

Таким образом, из (26) следует

$$\frac{\alpha_S - \alpha_P}{\alpha_S} = \frac{\beta_S}{\beta_S - \beta_V}. \quad (28)$$

Очевидно, из (27) и (28) следует равенство

$$\frac{\alpha_P}{\alpha_S} \cdot \frac{\beta_S}{\beta_V} = -\frac{C_P}{C_V}. \quad (29)$$

Доказательство соотношения (29) методами исчисления внешних дифференциальных форм и якобианов дано в «Замечаниях».

Поскольку параметр Грюнайзена γ_G может быть выражен, во-первых, через адиабатический коэффициент «расширения» α_S (см. ранее), а во-вторых, через изобарическую теплоемкость C_P в виде (15), то из (29) автоматически следует уравнение Грюнайзена в форме

$$\gamma_G = -\frac{\beta_P}{T\beta_S \alpha_P}. \quad (30)$$

Другое направление трансформации калибровочной единицы связано с непосредственным преобразованием данной дроби и манипуляциями с условными единицами. Например, с одной стороны,

$$\begin{aligned}
 1 &= \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} \cdot 1 = \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}T}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}T} = \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}T}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} = \\
 &= \frac{\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}T}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}V}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} = \frac{\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}T}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}T} \cdot 1 \cdot \frac{1}{\partial(P,V)/\partial(T,V)} = \\
 &= \frac{\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}T}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}T}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}T} \cdot \frac{1}{P\beta_V} = \frac{1}{P\beta_V} \cdot \frac{\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}T}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}T}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}T} = \\
 &= -\frac{K_T}{PV\beta_V} \cdot \frac{\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}T}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}T} \cdot 1 = -\frac{K_T}{PV\beta_V} \cdot \frac{\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}T}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}S} = \\
 &= -\frac{K_T}{PV\beta_V} \cdot \frac{\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}T}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}T} = \frac{K_T C_P}{VTP^2\beta_V\beta_S}. \quad (31)
 \end{aligned}$$

С другой стороны,

$$\begin{aligned}
 1 &= \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} \cdot 1 = \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}S} = \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} = \\
 &= \frac{1}{V\alpha_S} \cdot \frac{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} \cdot 1 = \frac{1}{V\alpha_S} \cdot \frac{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}T}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}T} = \\
 &= \frac{1}{V\alpha_S} \cdot \frac{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}T}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} = \frac{1}{V\alpha_S} \cdot \frac{C_V}{T} \cdot \left(-\frac{1}{P\beta_V} \right) = -\frac{C_V}{TVP\alpha_S\beta_V}. \quad (32)
 \end{aligned}$$

Кроме этого, если использовать условную единицу другого вида, то придем к следующему результату:

$$\begin{aligned}
 1 &= \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} = \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} \cdot 1 = \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}T}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}T} = \\
 &= \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}T}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} = -\frac{1}{V\alpha_P} \cdot \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P} \cdot 1 = \\
 &= -\frac{1}{V\alpha_P} \cdot \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}S} = -\frac{1}{V\alpha_P} \cdot \frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}P} = \\
 &= -\frac{1}{V\alpha_P} \cdot \frac{1}{P\beta_S} \cdot \left(-\frac{C_P}{T} \right) = \frac{C_P}{TVP\alpha_P\beta_S}. \quad (33)
 \end{aligned}$$

Последовательно приравнивая результаты (31)–(33), легко получаем следующие соотношения

$$\frac{K_T C_P \alpha_S}{P C_V \beta_S} = -1, \quad (34)$$

$$\frac{K_T \alpha_P}{P \beta_V} = 1, \quad (35)$$

$$\frac{C_P \alpha_S \beta_V}{C_V \alpha_P \beta_S} = -1. \quad (36)$$

Дополнительные соотношения получим, производя сравнительные операции с равенствами (34)–(36). Легко видеть, что из приравнивания левых частей (34) и (36) следует (35) (что эквивалентно (14)). Аналогично, сравнивая (34) и (35), будем иметь уравнение (36), а сравнивая (35) и (36), получим (34).

Косвенным доказательством правильности наших вычислений является проверка уравнений (34)–(36) на основании методологии якобианов или 2-форм. Для этого каждый термодинамический коэффициент в данных равенствах можно представить в виде либо якобиана, либо отношения 2-форм (см. «Замечания»).

Используем технику условных единиц непосредственно. В этом случае

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot 1 = \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = \\ &= \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot 1 \cdot \frac{1}{V \alpha_P} = -\frac{1}{V \alpha_P} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = \\ &= -\frac{1}{V \alpha_P} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = \frac{1}{V \alpha_P} \cdot \frac{1}{P \beta_S} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = \\ &= \frac{1}{V \alpha_P} \cdot \frac{1}{P \beta_S} \cdot \frac{C_P}{T} = \frac{C_P}{TV P \alpha_P \beta_S}. \end{aligned} \quad (37)$$

Нетрудно видеть, что если в предыдущих вычислениях применить другую условную единицу, то получим следующий результат:

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot 1 = -\frac{1}{V \alpha_P} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} = \\ &= -\frac{1}{V \alpha_P} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = -\frac{1}{V \alpha_P} \cdot \frac{1}{V \alpha_S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot 1 = \\ &= -\frac{1}{V \alpha_P} \cdot \frac{1}{V \alpha_S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} = \\ &= -\frac{1}{V \alpha_P} \cdot \frac{1}{V \alpha_S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = \\ &= -\frac{1}{V \alpha_P} \cdot \frac{1}{V \alpha_S} \cdot \frac{C_V}{T} \cdot \frac{V}{K_T} = -\frac{C_V}{TV \alpha_S \alpha_P K_T}. \end{aligned} \quad (38)$$

Очевидно, что, приравняв результаты (37) и (38), получим уравнение (34).

Замечания. Докажем соотношение (14), применяя метод якобианов, а также внешние дифференциальные формы.

Запишем его в форме якобианов

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = -\frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)}. \quad (39)$$

Теперь перепишем это уравнение с применением дробей, составленных из 2-форм:

$$\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} = -\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}. \quad (40)$$

Поделим левую часть (40) на правую и получим

$$\frac{(\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V) / (\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V)}{[(\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T) / (\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T)] [(\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P) / (\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P)]} = -1. \quad (41)$$

Опираясь на формализм внешних дифференциальных форм, левую часть (41) преобразуем к виду

$$\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = -1. \quad (42)$$

Используя антикоммутационные свойства 2-форм, запишем

$$\left(-\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \right) \left(-\frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \right) \left(-\frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \right) = (-1) \cdot (-1) \cdot (-1) = -1, \quad (43)$$

что и требовалось доказать.

Равенство

$$P\beta_S = -K_S\alpha_S \quad (44)$$

можно доказать тем же способом, что и (14). Записав (44) в формализме внешних дифференциальных 2-форм, будем иметь

$$\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}. \quad (45)$$

Делая перестановку знаменателей в правой части (45), получаем очевидное тождество

$$\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot 1. \quad (46)$$

С учетом (44) из (34) следует известное соотношение [6–11]:

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{K_S}{K_T}. \quad (47)$$

Докажем теперь (47), используя дроби, составленные из 2-форм (опираясь, разумеется, на правила оперирования с последними). Такое доказательство будет косвенным подтверждением верности равенства (44).

Перепишем (47) с использованием отношений 2-форм:

$$\frac{(\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P) / (\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P)}{(\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V) / (\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V)} = \frac{(\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S) / (\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S)}{(\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T) / (\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T)}. \quad (48)$$

Умножим правую часть равенства (48) на величину, обратную левой части, и получим верное равенство

$$1 = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}. \quad (49)$$

Выполним элементарные алгебраические действия. Группируя сомножители в правой части (49) соответствующим образом, имеем

$$1 = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}. \quad (50)$$

Используя антикоммутационные свойства 2-форм, получаем

$$1 = \left(-\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P} \right) \left(-\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} \right) \left(-\frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \right) \left(-\frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \right) \quad (51)$$

или

$$1 = (-1) \cdot (-1) \cdot (-1) \cdot (-1). \quad (52)$$

Теперь докажем равенство (19). Запишем правую часть (19) в форме отношений 2-форм:

$$-\frac{K_S}{K_T} \cdot \frac{\alpha_S}{\alpha_P} = -\frac{(\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S) / (\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S)}{(\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T) / (\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T)} \cdot \frac{(\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S) / (\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S)}{(\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P) / (\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P)}. \quad (53)$$

Выделим в правой части последнего равенства дроби, содержащиеся в левой части формулы (19). Тогда с учетом калибровочного соотношения последовательно получим

$$\begin{aligned} -\frac{K_S}{K_T} \cdot \frac{\alpha_S}{\alpha_P} &= \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = \\ &= \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot 1 \cdot 1, \end{aligned} \quad (54)$$

т.е. доказываемое равенство (19).

С другой стороны, левую часть формулы (19) путем непосредственного преобразования можно привести к соотношению (20), а именно:

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} &= \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = \\ &= \frac{1}{P\beta_V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = \frac{1}{P\beta_V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{P\beta_V} \left(-\frac{\tilde{d}S\wedge\tilde{d}P}{\tilde{d}T\wedge\tilde{d}P} \right) \frac{1}{V\alpha_P} = -\frac{1}{P\beta_V} \cdot \frac{C_P}{T} \cdot \frac{1}{V\alpha_P}. \quad (55)$$

Далее докажем уравнение (29). Используя 2-формы, перепишем последнее в эквивалентном виде:

$$\frac{(\tilde{d}V\wedge\tilde{d}S)/(\tilde{d}T\wedge\tilde{d}S)}{(\tilde{d}V\wedge\tilde{d}P)/(\tilde{d}T\wedge\tilde{d}P)} \cdot \frac{(\tilde{d}P\wedge\tilde{d}V)/(\tilde{d}T\wedge\tilde{d}V)}{(\tilde{d}P\wedge\tilde{d}S)/(\tilde{d}T\wedge\tilde{d}S)} = -\frac{(\tilde{d}S\wedge\tilde{d}V)/(\tilde{d}T\wedge\tilde{d}V)}{(\tilde{d}S\wedge\tilde{d}P)/(\tilde{d}T\wedge\tilde{d}P)}. \quad (56)$$

Поделив левую часть (56) на правую, получим равенство

$$\frac{(\tilde{d}V\wedge\tilde{d}S)/(\tilde{d}T\wedge\tilde{d}S)}{(\tilde{d}V\wedge\tilde{d}P)/(\tilde{d}T\wedge\tilde{d}P)} \cdot \frac{(\tilde{d}P\wedge\tilde{d}V)/(\tilde{d}T\wedge\tilde{d}V)}{(\tilde{d}P\wedge\tilde{d}S)/(\tilde{d}T\wedge\tilde{d}S)} \cdot \frac{(\tilde{d}S\wedge\tilde{d}P)/(\tilde{d}T\wedge\tilde{d}P)}{(\tilde{d}S\wedge\tilde{d}V)/(\tilde{d}T\wedge\tilde{d}V)} = -1. \quad (57)$$

В левой части (57) путем перестановок 2-форм выделим условные единицы

$$\frac{\tilde{d}V\wedge\tilde{d}S}{\tilde{d}S\wedge\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T\wedge\tilde{d}P}{\tilde{d}T\wedge\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}P\wedge\tilde{d}V}{\tilde{d}V\wedge\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}T\wedge\tilde{d}S}{\tilde{d}T\wedge\tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}S\wedge\tilde{d}P}{\tilde{d}P\wedge\tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T\wedge\tilde{d}V}{\tilde{d}T\wedge\tilde{d}V} = -1.$$

С учетом правил антикоммутации последнее соотношение принимает вид

$$(-1) \cdot 1 \cdot (-1) \cdot 1 \cdot (-1) \cdot 1 = -1,$$

т.е. становится тождеством.

Отметим следующую связь термодинамических и калориметрических коэффициентов с ангармонизмом. Из равенств (15) и (47) следует

$$K_S = K_T(1 + \gamma_G \alpha_P T). \quad (58)$$

Нетрудно заметить, что из термодинамических равенств (например, из (14) и (44)) следует, что для изотропной среды, как правило, $\alpha_P > 0$, а $\alpha_S < 0$. Если эти параметры в зависимости от термодинамических сил изменяются не монотонно, то наблюдаются аномальные свойства среды (например, расширение воды с падением температуры ниже -4°C).

Выводы. В работе показано, что в процессе преобразования фундаментального термодинамического калибровочного соотношения получается соотношение Грюнайзена. Продемонстрирована эквивалентность методологий якобианов и внешних дифференциальных форм. Показана эффективность манипуляций с условными единицами. Использование исчисления внешних дифференциальных форм позволяет глубже осознать векторный характер полевых связей в физической реальности.

Приложения

Приложение 1. Определение калибровочного соотношения методом внешних дифференциальных форм

При вычислениях будем придерживаться принципов и методологии, отраженных в [1–10].

Продемонстрируем наиболее простой и наглядный способ определения калибровочной связи между основными термодинамическими переменными

термического (T, S) и механического (P, V) типов. Исходим из 0-формы внутренней энергии, которая является функцией собственных переменных ($U = U(S, V)$). Подействуем на нее оператором внешнего дифференцирования и получим 1-форму вида

$$\tilde{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \tilde{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \tilde{d}V = T\tilde{d}S - P\tilde{d}V. \quad (\text{П1.1})$$

В равенстве (П1.1) коэффициенты при внешних дифференциалах независимых переменных – это 0-формы (функции) $T = T(S, V)$, $P = P(S, V)$.

Проведем повторное дифференцирование внешнего дифференциала внутренней энергии. При этом будем учитывать полноту пфафовой формы и независимость переменных S и V , т.е. выполнение равенств $\tilde{d}(\tilde{d}U) = \tilde{d}^2U = 0$ и $\tilde{d}^2S = \tilde{d}^2V = 0$. Таким образом, из (П1.1) находим

$$0 = \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S - \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V \quad (\text{П1.2})$$

или

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V. \quad (\text{П1.3})$$

Можно показать, что уравнения (П1.2) и (П1.3) эквивалентны равенству с использованием условной единицы

$$\frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = 1, \quad (\text{П1.4})$$

которое отражает факт равенства единице якобиана перехода от одних переменных к другим [1–10].

Приложение 2. Определение параметра Грюнайзена методом внешних дифференциальных форм

По определению, параметр Грюнайзена изотропной системы есть величина

$$\gamma_G = V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} = V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V}. \quad (\text{П2.1})$$

Воспользуемся правилами обращения с условными единицами. При этом с 2-формами будем обращаться как с элементами дробей. Преобразуем (П2.1). С одной стороны, используя фундаментальную единицу, имеем

$$\begin{aligned} \gamma_G &= V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} \cdot 1 = V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} = \\ &= V \cdot 1 \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} \cdot 1 = V \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} = V \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} = \\ &= V \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \cdot 1 \cdot \frac{1}{(\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V) / (\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V)} = V \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{1}{(\partial U / \partial T)_V} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= V \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{1}{C_V} = \frac{V}{C_V} \cdot \frac{1}{(\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S)/(\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S)} \cdot (-1) \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} = \\
 &= \frac{V}{C_V} \cdot \frac{1}{\partial(V, S)/\partial(T, S)} \cdot (-1) \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = -\frac{V}{C_V} \cdot \frac{1}{(\partial V/\partial T)_S} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \\
 &= -\frac{V}{C_V} \cdot \frac{1}{V \alpha_S} \cdot \frac{C_V}{T} = -\frac{1}{T \alpha_S}. \quad (\text{П2.2})
 \end{aligned}$$

С другой стороны, можно использовать тождественную условную единицу. Тогда, например, получаем

$$\begin{aligned}
 \gamma_G &= V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} \cdot 1 = V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} = \\
 &= V \cdot 1 \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = V \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} = V \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot 1 \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} \cdot 1 = \\
 &= V \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} = \\
 &= V \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} = \\
 &= V (-1) \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{(-V)}{K_T} \cdot \frac{(-K_T)}{V} \cdot \frac{(-1)}{C_V} = \\
 &= \frac{V}{C_V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} = \frac{V}{C_V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} = \\
 &= \frac{V}{C_V} \cdot 1 \cdot P \beta_V = \frac{PV \beta_V}{C_V}. \quad (\text{П2.3})
 \end{aligned}$$

Если учесть равенство

$$P \beta_V = \alpha_P K_T, \quad (\text{П2.4})$$

которое тривиально доказывается с помощью вышеизложенной методологии 2-форм, то из (П2.3) мы получим наиболее часто используемую в литературе форму уравнения Грюнайзена для изотропных сред:

$$\gamma_G = \frac{V}{C_V} \alpha_P K_T. \quad (\text{П2.5})$$

Теперь выполним преобразования с использованием другой условной единицы.

$$\begin{aligned}
 \gamma_G &= V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} \cdot 1 = V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S} = V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} = \\
 &= V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} =
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} = \\
 &= V \frac{1}{P\beta_S} \cdot \left(-\frac{K_S}{V} \right) \cdot \left[-\frac{1}{(\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V) / (\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V)} \right] = \frac{K_S}{P\beta_S} \cdot \frac{1}{\partial(U, V) / \partial(S, V)} = \\
 &= \frac{K_S}{P\beta_S} \cdot \frac{1}{(\partial U / \partial S)_V} = \frac{K_S}{PT\beta_S}. \quad (\text{П2.6})
 \end{aligned}$$

Из равенств (П2.2) и (П2.6) получаем следующее уравнение:

$$K_S \alpha_S = -P\beta_S. \quad (\text{П2.7})$$

Интересные соотношения можно получить, приравняв выражению для параметра Грюнайзена (П2.5) соответственно выражения (П2.2) и (П2.6). В результате будем иметь:

$$\frac{TV\alpha_P\alpha_SK_T}{C_V} = -1, \quad (\text{П2.8})$$

$$\frac{PVT\alpha_P\beta_SK_T}{C_V K_S} = 1. \quad (\text{П2.9})$$

Таким образом, с помощью изложенного выше метода можно не только получить определение параметра Грюнайзена, но и, как следствие, найти некоторые нетривиальные соотношения между термодинамическими коэффициентами.

1. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, ФТВД **27**, № 4, 5 (2017).
2. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **28**, № 4, 83 (2018).
3. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **29**, № 1, 5 (2019).
4. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **29**, № 3, 47 (2019).
5. В.В. Шелест, А.В. Христов, ФТВД **29**, № 4, 73 (2019).
6. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **30**, № 3, 33 (2020).
7. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, ФТВД **30**, № 4, 18 (2020).
8. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, А.В. Христов, ФТВД **31**, № 1, 5 (2021).
9. Д.А. Червинский, А.В. Христов, В.В. Шелест, ФТВД **31**, № 2, 12 (2021).
10. Д.А. Червинский, В.В. Шелест, ФТВД **31**, № 4 25 (2021).
11. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).

A.V. Hristov, D.A. Chervinskii, V.V. Shelest

CONNECTION BETWEEN BASIC CALIBRATION RELATION AND GRUNEISEN EQUATION

Written using external differential forms fundamental calibration relation, connecting heat and mechanical quantities, has been shown. Possibility of using such a relation for

connections between thermodynamical coefficients (including Gruneisen relation) determining has been demonstrated.

Keywords: thermodynamical variables and coefficients, calibration relation, Gruneisen parameter, external differential forms, Jacobean method

PACS: 62.20.F, 91.10.Kg

А.О. Новиков¹, И.Н. Шестопапов¹, П.С. Дрипан², Я.В. Шажко¹

ШАХТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БЕЗКЛЕЕВОГО СПОСОБА УСТАНОВКИ АНКЕРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИНАМИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ

¹Институт физики горных процессов, г. Донецк

²Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 11 ноября 2021 года

Экспериментально подтверждена теоретически обоснованная ранее возможность установки анкера в направляющий шпур меньшего диаметра с помощью динамической нагрузки. Впервые методом прямых испытаний получены эмпирические зависимости времени установки анкера и усилия его извлечения из шпура от соотношений диаметров анкера и направляющего шпура, механических характеристик горной породы и глубины закрепления анкера. Это позволило обосновать расчетные параметры предлагаемого бесклеевого способа установки анкеров.

Ключевые слова: породный массив, способ установки, анкер, шпур, нагрузка

Угольная промышленность – одна из ведущих отраслей народного хозяйства, важнейшая задача которой в условиях рыночной экономики состоит в повышении производительности труда и снижении себестоимости продукции. Повысить эффективность работы шахт можно за счет совершенствования способов крепления и поддержания выработок путем применения новых инновационных технических решений. Перспективным направлением улучшения состояния выработок является использование несущей способности приконтурного массива с помощью анкерной крепи, позволяющей снизить трудоемкость работ по креплению, улучшить условия труда и повысить технико-экономические показатели добычи угля.

В условиях шахт Донецкого угольного бассейна наибольшее распространение получили сталеполимерные анкера, технология установки которых и параметры крепи определяются в соответствии с действующими в отрасли нормативными документами. Однако до 50% стоимости установки таких анкеров составляют затраты на ампулы с полимерными смолами, с помощью которых анкера закрепляют в шпурах.

На шахтах ведущих угледобывающих стран применяются многочисленные безраспорные конструкции анкеров («Сплит-Сет», «Swelllex», винтовые, трубчатые взрывораспорные и др.). Однако их применение на шахтах Донбасса ограничено ввиду:

- сложности конструкции анкеров;
- потребности в дополнительном оборудовании для их установки;
- необходимости повышения уровня квалификации рабочих.

В Донецком национальном техническом университете предложен и запатентован способ закрепления породного массива стальным анкером с диаметром, большим, чем диаметр направляющего шпура [1]. В работах [2,3] представлены математические модели, учитывающие: геометрические размеры и механические свойства анкера, скорость распространения акустических волн, сопротивление перемещению анкера в осевом направлении и трение по боковой поверхности шпура, массы анкера и ударного устройства, коэффициент динамичности. Эти модели позволяют:

- оценить устойчивость анкера при его закреплении в породном массиве на начальном этапе установки под действием статической или динамической нагрузки;
- определить напряжения и деформации, возникающие в анкере и породах, время установки анкера в массив, требуемые для этого статическую и динамическую нагрузки, параметры ударного устройства и нагрузку для преодоления сил трения при извлечении в процессе дальнейшей установки анкера.

В этой связи актуальной является научная задача проведения шахтных испытаний, позволяющих проверить адекватность выполненных ранее теоретических исследований по определению параметров способа установки анкеров и нагрузок, необходимых для их извлечения.

Натурные испытания проводили в условиях северного откаточного хода второй северной лавы (рис. 1) подземного учебного полигона Донецкого горного техникума им. Е.Т. Абакумова. Выработка заложена в коренных породах и закреплена трехзвенной податливой арочной крепью из СВП-22. Шаг установки рам крепи – 1.0 м, ширина выработки в свету – 2.8 м, высота – 2.3 м (рис. 2).

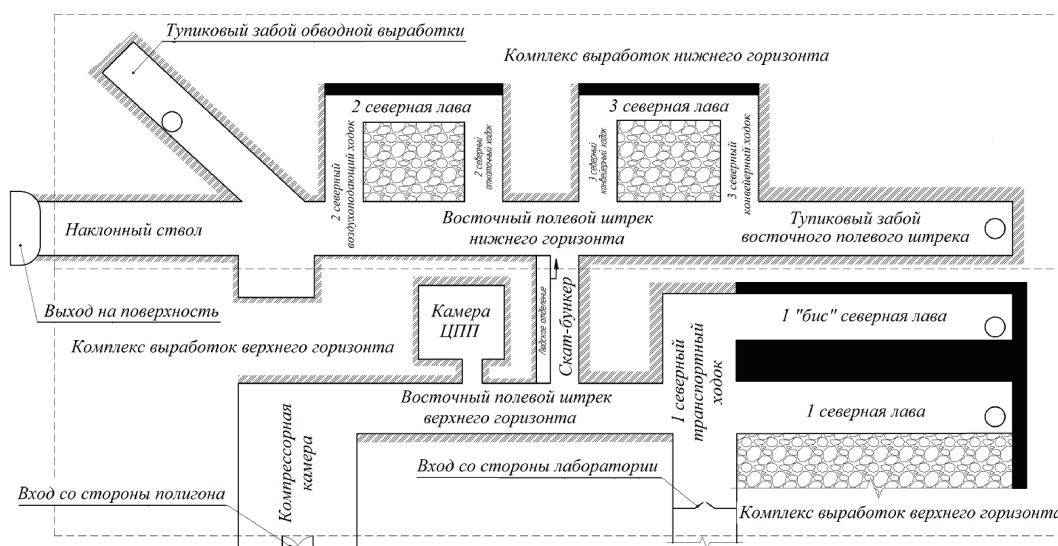


Рис. 1. Схема выработок учебной шахты



Рис. 2. Общий вид забоя выработки на экспериментальном участке

Выработка проведена по следующим породам: верхний слой – сланец песчаный мощностью 1.0 м, крепостью по шкале проф. М.М. Протодяконова $f = 4$; нижний слой – песчаник мощностью 1.3 м, крепостью $f = 5$. В почве выработки залегает сланец глинистый мощностью 1.2 м, крепостью $f = 3$. Угол залегания пород составляет 10° .

Для проведения испытаний использовали гладкостенные сплошные анкеры круглого поперечного сечения длиной 0.5–1.3 м и диаметрами 33, 34.5 и 36 мм.

Шпуров длиной 0.8–1.8 м под анкеры бурили по забою и в почву выработки электрическим перфоратором типа DWT ВН-1500. Перед началом бурения с помощью шаблона осуществляли разметку шпуров. С целью обеспечения их постоянного диаметра по длине сначала шпуров бурили с помощью штанги с коронкой диаметром 20 мм, затем их расширяли до диаметра 30 мм. Для обеспечения соосности продольных осей шпура и анкера при установке устье шпура на глубине 70–100 мм расширяли до диаметра устанавливаемого анкера. Соотношение диаметров анкера d_a и шпура d_h составляло: $k_0 = d_a/d_h = 1.1–1.2$.

Закрепление анкеров в породе осуществляли с использованием отбойного молотка типа Sturm RH-2519 со следующими характеристиками: частота ударов в минуту – 1300, энергия удара – 45 J, масса насадки – 3.36 kg. При установке анкеров фиксировали время с помощью секундомера.

В соответствии с существующими нормативными документами [4–6] для оценки несущей способности анкера используется нагрузка, необходимая для преодоления сил трения при его извлечении из породы. После проведения измерений анкеры извлекали с помощью устройств и приборов, представленных на рис. 3.

При проведении испытаний получены следующие значения основных влияющих факторов:

- коэффициенты натяга $k_0 = 1.1, 1.15, 1.2$;
- модули упругости песчаника, песчаного сланца и глинистого сланца E_r , ГПа: соответственно 36, 19, 11;
- модуль упругости анкера $E_a = 200$ ГПа;
- длина анкеров $l_a = 0.5, 1, 1.5$ м.

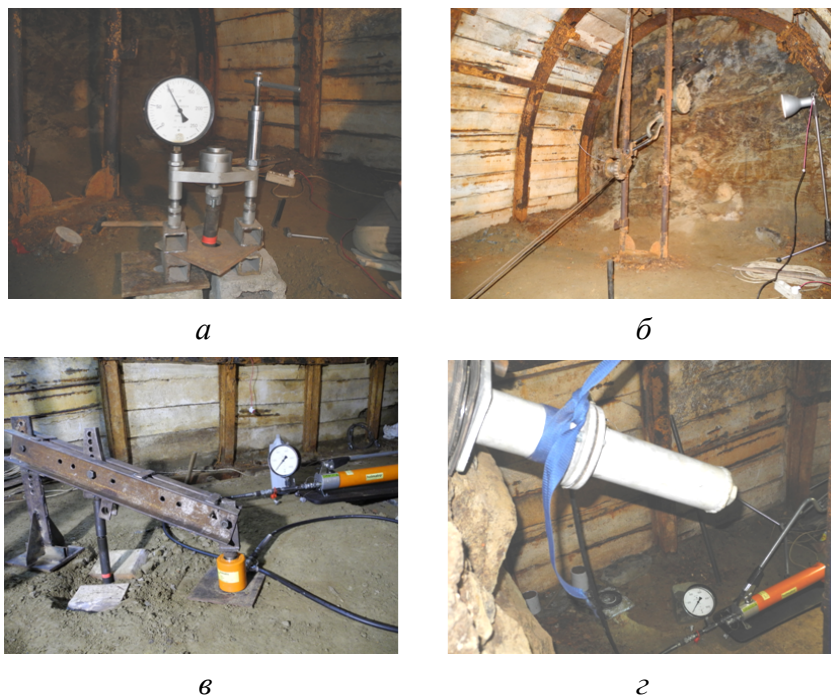


Рис. 3. Устройства и приборы для извлечения анкера из почвы: *а* – гидравлический пресс-насос ГПНВ-5; *б* – ручная лебедка ТП-1 и механический динамометр; *в* – упорный рычаг и высоконапорное гидравлическое оборудование фирмы Holmatro, включающее гидравлический домкрат НД 20 G5 с маслонасосом FTW 1800 BE и манометром ОБМГ 81-160; *г* – устройство для извлечения анкеров, состоящее из тянущего гидроцилиндра, маслонасоса FTW 1800 BE и манометра ОБМГ 81-160

С целью сокращения количества экспериментов использовали методику их планирования [7]. Для удобства анализа полученные результаты изменения времени установки анкеров T и нагрузок, необходимых для преодоления сил трения при их извлечении, N_s (таблица) обрабатывали с помощью пакета прикладных программ «Statistika». Результаты представлены в виде зависимостей указанных величин T и N_s от влияющих факторов (рис. 4), на основании обработки которых получены следующие регрессионные уравнения:

$$T = f\left(k_0; \frac{E_r}{E_a}\right) = 984.5k_0 + 6231 \frac{E_r}{E_a} - 113.7(k_0)^2 - 4369.4k_0 \frac{E_r}{E_a} - 686.8 \left(\frac{E_r}{E_a}\right)^2 - 1020, \text{ s},$$

$$T = f\left(k_0; \frac{l_a}{d_a}\right) = 3385.1 - 6279.6k_0 + 50 \frac{l_a}{d_a} + \quad (1)$$

$$+ 2848.2(k_0)^2 - 36.4k_0 \frac{l_a}{d_a} - 0.08\left(\frac{l_a}{d_a}\right)^2, \text{ s},$$

$$R^2 = 0.9.$$

$$N_s = f\left(k_0; \frac{E_n}{E_a}\right) = 737.5 - 7803.6k_0 - 9287.3 \frac{E_r}{E_a} +$$

$$+ 3193.4(k_0)^2 + 9157.2k_0 \frac{E_r}{E_a} - 2977.3\left(\frac{E_r}{E_a}\right)^2, \text{ kN},$$

$$N_s = f\left(k_0; \frac{l_a}{d_a}\right) = 2576.2k_0 - 18.3 \frac{l_a}{d_a} - 1267.3(k_0)^2 + \quad (2)$$

$$+ 14.2k_0 \frac{l_a}{d_a} + 0.05\left(\frac{l_a}{d_a}\right)^2 - 1208.7, \text{ kN},$$

$$R^2 = 0.88.$$

Область применения этих уравнений ограничена пределами изменения влияющих величин:

$$\begin{aligned} 1.1 < (d_a / d_h) < 1.3, \\ 0.054 < (E_r / E_a) < 0.178, \\ 15 < (l_a / d_a) < 120. \end{aligned}$$

Таблица

Результаты шахтных исследований по определению времени установки анкеров в горных породах и нагрузок, необходимых для преодоления сил трения при извлечении анкеров

Тип горной породы	k_0	Длина анкера l_a , m	Время установки T , s	Усилие при извлечении N_s , kN
Сланец глинистый	1.1	0.5	13	53.8
	1.15	1.0	38	72.3
	1.2	1.5	67	98.4
Сланец песчаный	1.1	0.5	40	70.5
	1.15	1.0	78	74.8
	1.2	1.5	107	133.5
Песчаник	1.1	0.5	120	79.8
	1.15	1.0	159	100.5
	1.2	1.5	222	157.5

Примечание. При проведении экспериментов диаметр шпура $d_h = 30$ mm.

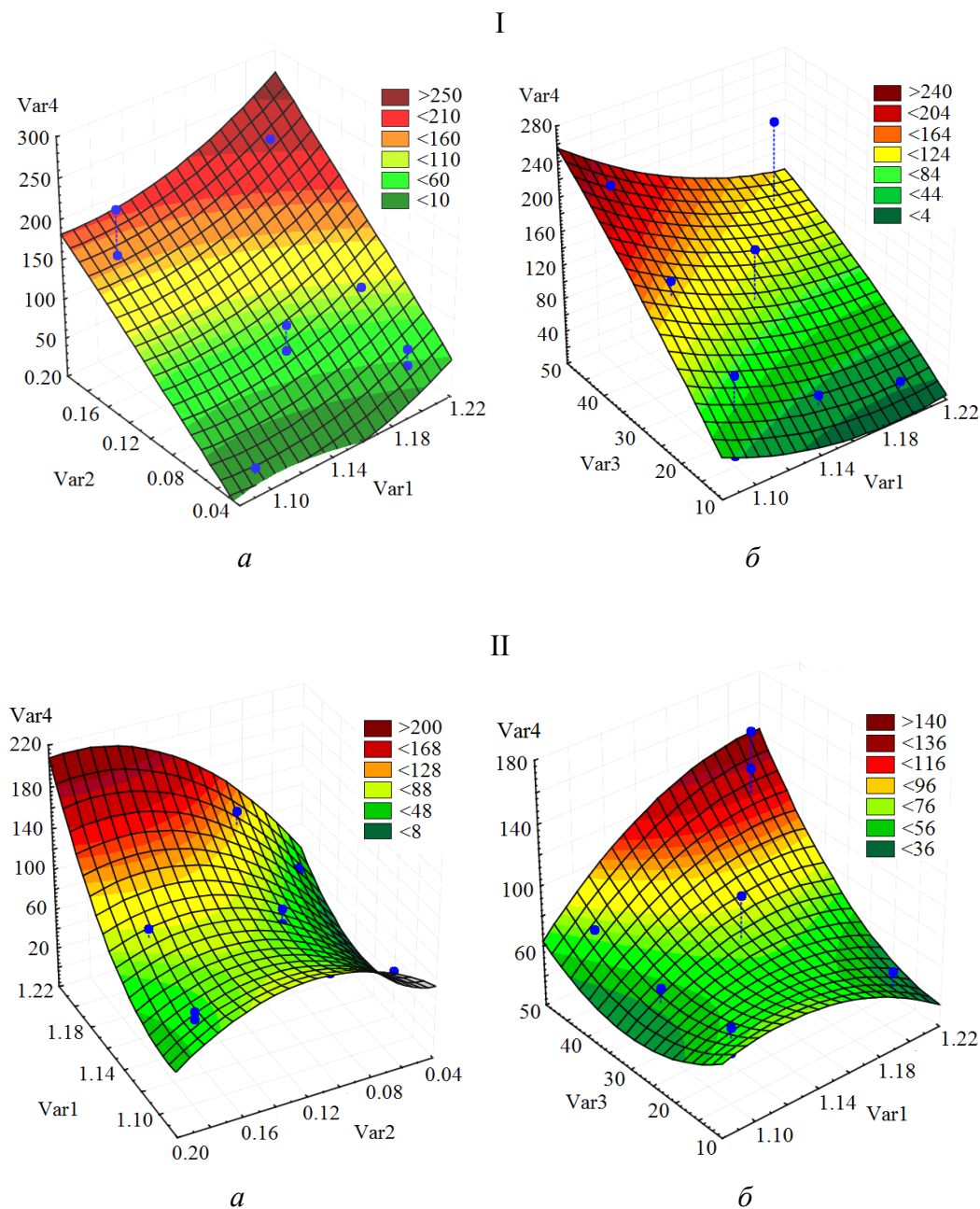


Рис. 4. Зависимости времени установки анкера T (I) и нагрузки, необходимой для преодоления силы трения при его извлечении, N_s (II) от величин k_0 и отношения E_r/E_a (а), а также от величин k_0 и отношения l_a/d_a (б). Обозначения осей: Var1 – k_0 , Var2 – E_r/E_a , Var3 – l_a/d_a , Var4 – T (I) и N_s (II)

Анализ полученных зависимостей (1), (2) позволил установить степень влияния учтенных факторов на исследуемые величины. Наибольшее влияние оказывает коэффициент натяга k_0 – от 50 до 60%, отношение механических характеристик горной породы и материала анкера E_r/E_a составляет от 20 до 30%. Наименее влияющим фактором является отношение длины анкера к его диаметру l_a/d_a – менее 20%.

Проведенные исследования позволили определить рациональную область применения способа установки анкеров в направляющий шпур под действием динамической нагрузки. Оказалось, что при значениях k_0 , находящихся в пределах 1.18–1.25 (для глинистого сланца), 1.1–1.2 (для песчаного сланца) и 1.1–1.13 (для песчаника), нагрузки для преодоления сил трения N_s при извлечении анкеров составляют от 50 до 70% от величин нагрузок для их установки в направляющие шпуры.

Экспериментально доказано, что для цельного металлического анкера диаметром более 22 mm, устанавливаемого в породный массив с помощью динамической нагрузки с энергией удара 45 J и частотой 1300 ударов в минуту на глубину не менее 0.5 m при прочности пород на одноосное сжатие не менее 20 МПа и коэффициенте натяга не менее 1.1, несущая способность составляет более 50 kN, а время установки – до 200 s.

Проведенные шахтные исследования позволили:

- подтвердить адекватность разработанных математических моделей, описывающих устойчивость анкера, устанавливаемого в направляющий шпур меньшего диаметра под действием динамической нагрузки;
- продемонстрировать возможность применения предложенного нового способа закрепления анкеров в горных породах;
- получить зависимости, описывающие изменение времени установки анкера в направляющий шпур при различных типах пород с учетом коэффициента натяга, отношения модулей упругости породы и материала анкера, а также отношения длины анкера к его диаметру;
- установить зависимости изменения нагрузок, необходимых на преодоление сил трения при извлечении анкера из массива, представленного различными типами пород, учитывающие коэффициент натяга, отношения модулей упругости породы и материала анкера и отношения длины анкера к его диаметру;
- скорректировать область применения предложенного способа установки анкеров в горные породы по значениям времени их установки в направляющие шпуры и нагрузок для преодоления сил трения при их извлечении.

1. Пат. 55763 Україна, МПК Е 21 D 20/00. Способ установки анкера. М.М. Касьян, О.О. Новіков, Ю.А. Петренко, П.С. Дріпан, І.М. Шестопапов, С.Ю. Гладкий, Д.Д. Виговський, № u201006908; Заявл. 04.06.2010; Опубл. 27.12.2010; Бюл. № 24.
2. Прочность. Устойчивость. Колебания, И.А. Биргер, Я.Г. Пановко (ред.). Т. 1, Машиностроение, Москва (1968).
3. П.С. Дріпан, Научный вестник НИИГД «Респиратор» № 3(56), 37 (2019).
4. СОУ 10.1.00185790.011:2006. Подготовительные выработки на пологих пластах. Выбор крепления, способов и средств охраны, Мінпаливенерго України, Київ (2006).
5. СОУ 10.1.05411357.010:2014. Система обеспечения надежного и безопасного функционирования горных выработок с анкерным креплением. Общие технические требования, Міненерговугілля України, Київ (2014).

6. Указания по рациональному расположению, охране и поддержанию горных выработок на угольных шахтах СССР, ВНИМИ, Ленинград (1986).
7. А.О. Новиков, П.С. Дрипан, И.Г. Старикова, Научный вестник НИИГД «Респиратор» № 1(58), 59 (2021).

A.O. Novikov, I.N. Shestopalov, P.S. Dripan, Ya.V. Shazhko

MINE RESEARCHES OF A GLUE-FREE METHOD OF INSTALLING AN ANCHOR UNDER THE IMPACT OF DYNAMIC LOAD

The previously theoretically justified possibility of installing an anchor into a guide cord of smaller diameter with using a dynamic load has been experimentally confirmed. For the first time, the regression dependences of the anchor installation time and the force of its extraction from the hole, taking into account the ratio of the diameters of the anchor and the pilot hole, the mechanical characteristics of the rock and the depth of the anchor installation, have been established by direct testing. The study has made it possible to justify the design parameters of the proposed glue-free method of installing anchors.

Keywords: rock massive, installation method, anchor, hole, load

Fig. 1. Scheme of workings in a training mine

Fig. 2. Working face at the experimental section

Fig. 3. Equipment and devices for extraction of an anchor from the ground: *a* – hydraulic press-pump GPNV-5; *б* – hand-operated winch TP-1 and mechanical dynamometer; *в* – reaction arm and high-pressure hydraulic equipment by Holmatro, including hydraulic lifting jack HJ 20 G5 with oil pump FTW 1800 BE and manometer OBMG 81-160; *г* – device for extraction of anchors composed by a drawing hydrocylinder, oil pump FTW 1800 BE and manometer OBMG 81-160

Fig. 4. Dependence of the time of anchor installation T (I) and loading required for doing work against the friction force in the course of extraction, N_s (II) on the value of k_0 and ratio E_r/E_a (*a*), as well as k_0 and ratio l_a/d_a (*б*). Axes marked: Var1 – k_0 , Var2 – E_r/E_a , Var3 – l_a/d_a , Var4 – T (I) and N_s (II)

PACS: 71.36.+c

Е.А. Гребнева

ПРОЦЕНТ МУТАЦИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МУТАГЕНОВ

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

Статья поступила в редакцию 23 декабря 2021 года

Мутации, вызывающие раковые заболевания, обусловлены наследственными факторами, воздействием окружающей среды и случайными ошибками, которые появляются при нормальной репликации ДНК стволовых клеток. Исследован вопрос, какая часть мутаций вызвана действием мутагенов. Проанализированы механизмы появления мишеных, немишеных, мишеных задерживающихся и немишеных задерживающихся мутаций замены оснований. Анализ опирается на полимеразно-таутомерные модели образования различных типов мутаций. Показано, что все типы мутаций вызываются мутагенами. Сделан вывод, что профилактика и лечение раковых заболеваний в обязательном порядке должны включать удаление из организмов этих мутагенов.

Ключевые слова: раковые заболевания, мишеные мутации, немишеные мутации, мишеные задерживающиеся мутации, немишеные задерживающиеся мутации, профилактика раковых заболеваний

Введение

Мутации (наследуемые ошибки текста ДНК) являются главной причиной старения [1], генетических [2] и раковых заболеваний [3,4]. В опухолях обнаруживают вызывающие их рост соматические мутации (мутации в тканях). Такие мутации найдены в 66 генах распространенных опухолей [5–8]. Около 95% этих мутаций представляют собой мутации замены одного основания, остальные являются делециями или инсерциями одного или нескольких оснований [3]. Клетки опухолей у детей и больных лейкемией содержат в среднем 9.6 точечных мутаций на клетку [3]. Меланомы и опухоли легких содержат гораздо больше мутаций – около 200 на клетку опухоли [9]. В случае опухолей с дефектами репарации ДНК клетка может содержать тысячи мутаций [10].

В настоящее время общепринятой моделью, объясняющей образование злокачественных опухолей, является теория соматических мутаций [11–16]. Она была подтверждена анализом генома [3,4,12,17,18]. Согласно эпигенетической теории наследственные изменения в экспрессии генов способствуют канцерогенезу за счет увеличения хромосомной нестабильности [19]. По теории хромосом канцероген вызывает случайные хромосомные вариации

[20,21]. В теории стволовых клеток предполагается, что канцерогены вызывают рак, изменяя нормальные стволовые клетки [22,23]. Нестабильность генома является фундаментальным процессом почти всех видов раковых заболеваний человека [4]. «Гипотеза мутатора» предполагает, что геномная нестабильность, присутствующая в предраковых клетках, действует как движущая сила развития опухоли, постепенно повышая частоту спонтанных мутаций [24–26]. Была создана модель стресса репликации ДНК, вызванной онкогеном, и в настоящее время широко признана в качестве ведущей гипотезы о развитии спорадического рака [27–31].

Обычно раковые заболевания вызываются мутациями, обусловленными воздействием окружающей среды и наследственными факторами. К первым относятся ультрафиолетовое излучение, курение, употребление алкоголя, вирус папилломы человека [32]. Главной причиной спонтанного мутагенеза являются свободные радикалы, образующиеся в процессах метаболизма [33]. Кроме того, к этим факторам можно отнести тяжелые металлы и другие химические вещества, способные вызывать мутации и повреждать молекулу ДНК. Такие вещества были обнаружены при сердечно-сосудистых и раковых заболеваниях [34]. Что касается наследственных заболеваний, считается, что ими обусловлены 5–10% раковых опухолей [35,36].

Авторы работы [37] сделали вывод, что только треть рисков возникновения рака тканей связана с экологическими факторами или унаследованными предрасположенностями. А в основном злокачественные опухоли обусловлены случайными мутациями, возникающими в ходе нормальной репликации ДНК. Другими словами, согласно модели риска рака [37] образование около 67% всех мутаций не вызвано воздействием каких-либо мутагенов. Авторы делают вывод, что никакие меры профилактики раковых заболеваний не могут повлиять на эту часть мутагенеза.

Однако имеются факты, которые противоречат данной гипотезе. Эксперименты показывают, что при совместном воздействии псоралена и облучения молекулы ДНК ультрафиолетовым светом 90% всех мутаций составляют немишенные задерживающиеся мутации замены оснований [38]. А полимеразно-таутомерная модель образования немишенных задерживающихся мутаций замены оснований [39] свидетельствует, что все эти мутации появляются напротив оснований ДНК в редких таутомерных формах, причем только тогда, когда поблизости от этих оснований находится много других повреждений ДНК. Исходя из этого был сделан вывод об ошибочности гипотезы о том, что в 67% случаев риск появления злокачественных опухолей обусловлен случайными мутациями, возникающими в ходе нормальной репликации ДНК [37].

Следовательно, в настоящее время является актуальным и имеет большое практическое значение изучение вопроса о том, какой вклад в вероятность риска появления раковых заболеваний вносят различные факторы, способные их вызывать. Для того чтобы решить эту проблему, нужно проанализировать механизмы образования всех типов мутаций. В первую очередь необходимо сравнить существующие в настоящее время модели мутагенеза.

1. Механизмы образования мутаций

Мутации могут быть нескольких типов. Мишенные мутации образуются напротив повреждений ДНК, которые способны останавливать синтез последних (например, напротив фотопродуктов, таких как циклобутановые пиримидиновые димеры или (6–4) аддукты) [40,41]. К числу мишенных относятся мутации замены оснований [42–44], инсерции, делеции [45–47] и сложные мутации [48,49]. На так называемых неповрежденных участках ДНК появляются немишенные мутации [50,51]. К их числу относятся немишенные мутации замены оснований, инсерции и делеции [50–53]. В случае ультрафиолетового мутагенеза такие мутации образуются недалеко от фотодимеров.

Обычно мутации появляются сразу после воздействия мутагена [54]. Мутации, которые формируются через несколько циклов репликации после воздействия мутагена, называются задерживающимися [55–57]. Они могут появляться напротив повреждений, способных останавливать синтез ДНК, и на так называемых неповрежденных участках ДНК [38,55–58]. Соответственно могут образовываться мишенные [55–57] и немишенные задерживающиеся мутации [38].

Все перечисленные мутации способны вносить значительный вклад в появление раковых и генетических заболеваний [58].

Исторически первой была предложена таутомерная модель мутагенеза. В 1953 г. Уотсон и Крик разработали модель структуры двойной спирали ДНК и предположили, что причиной спонтанного мутагенеза может быть способность оснований ДНК изменять свое таутомерное состояние вследствие взаимодействия с молекулами воды [59]. Авторы предполагали, что процесс образования мутаций является чисто физико-химическим. Однако в дальнейшем выяснилось, что этот процесс происходит с помощью ряда ферментов.

Общепринятой в настоящее время является полимеразная модель мутагенеза [60–64]. Она опирается на идею, что причиной образования мутаций являются случайные ошибки ДНК-полимераз, встраивающих напротив повреждений (например, циклобутановых пиримидиновых димеров) некомплементарные основания. Другими словами, считается, что ДНК-полимеразы встраивают напротив матричных оснований такие канонические основания, которые не могут образовывать с матричными основаниями водородные связи. А, как мы знаем, главная причина сохранения текста ДНК – способность оснований ДНК образовывать водородные связи: аденин образует их только с тиминном, а гуанин – только с цитозином. Это основа точного синтеза ДНК, а следовательно, и сохранения всей наследственной информации любого живого организма.

Однако общепринятая полимеразная модель мутагенеза [60–64] и другие модели [65–72] не могут объяснить большинство явлений мутагенеза [73,74]. Поэтому мной были разработаны и предложены полимеразно-таутомерные модели: ультрафиолетового мутагенеза [39,73–109], *A-rule* [106], радиационно-индуцированных байстендер эффектов [39,82,85,89,91,98,101], радиационно-индуцированной нестабильности генома [39,96,101,102], риска рака

[39,107], горячих и холодных пятен ультрафиолетового мутагенеза [90,109], а также разработан метод расчета относительных вероятностей образования мутаций на двунитевой ДНК [109]. Результаты, полученные по мишенному ультрафиолетовому мутагенезу, были просуммированы в монографии [99]. Для обоснования механизма образования редких таутомерных форм оснований ДНК совместно с К.Б. Толпыго нами выполнено несколько циклов квантово-механических расчетов, результаты которых были обобщены в монографии [105].

В рамках полимеразно-таутомерной модели радиационно-индуцированных байстендер эффектов были разработаны модели механизмов образования немишенных мутаций замены оснований [82,85,89,91,98] и немишенных инсерций [101]. Их источником являются основания ДНК в определенных редких таутомерных формах, находящиеся вблизи от циклобутановых димеров [85,89,98]. Подробное рассмотрение полимеразно-таутомерной модели радиационно-индуцированных байстендер эффектов приведено в работе [98]. В рамках полимеразно-таутомерной модели радиационно-индуцированной нестабильности генома была разработана модель механизма образования мишенных [96,101,102] и немишенных [39] задерживающихся мутаций замены оснований. Кроме того, была предложена модель механизма образования горячих и холодных пятен ультрафиолетового мутагенеза [90,109]. Все эти результаты означают смену парадигмы в мутагенезе [73].

Полимеразно-таутомерные модели развивают идею Уотсона и Крика [59] о том, что в основе механизма образования мутаций лежит способность оснований ДНК находиться в различных таутомерных формах. Таутомерные формы одной и той же молекулы различаются только тем, что к ним добавлены либо из них удалены один или несколько атомов водорода. В активных центрах ДНК-полимераз были экспериментально обнаружены неканонические пары оснований, одно из которых в каждой паре находится в редкой таутомерной форме [110,111]. Эти результаты являются прямым экспериментальным подтверждением идеи, предложенной Уотсоном и Криком [59], и полимеразно-таутомерных моделей [39,73–109].

Изучим, какой вклад в риск возникновения раковых заболеваний вносят различные факторы, в частности наследственность, внешняя среда и случайные ошибки нормальной репликации. Для этого рассмотрим, как данные факторы влияют на образование всех видов мутаций, а именно: мишенных, немишенных, мишенных задерживающихся и немишенных задерживающихся. Исследование будет опираться на полимеразно-таутомерные модели механизмов формирования указанных мутаций. Подобный анализ синтеза ДНК млекопитающих, склонного к ошибкам, и SOS-синтеза ДНК бактерий, содержащих молекулы тимина и аденина в определенных редких таутомерных формах, был выполнен мною в работе [107].

2. Особенности синтеза ДНК, приводящего к мутациям

Как правило, синтез ДНК – это высокоточный процесс. Если в ходе его безошибочная ДНК-полимераза (например, ДНК-полимераза III *E. coli* или

ДНК-полимераза у млекопитающих) встречает повреждение ДНК (циклобутановый пиримидиновый димер), синтез останавливается, напротив димера образуется разрыв, который позже может быть исправлен с помощью репарации. Если в молекуле ДНК сформировались циклобутановые пиримидиновые димеры, то индуцируется система, склонная к ошибкам, или SOS-система синтеза ДНК. При этом синтез ДНК начинает происходить по-новому – осуществляется так называемый синтез через повреждение. В нем участвуют специализированные ДНК-полимеразы, способные включать основания напротив циклобутановых пиримидиновых димеров [112,113]. Однако это может приводить к мутациям.

Если в процессе репликации вставлено ошибочное основание, оно обычно удаляется под действием 3' → 5' экзонуклеазы [114,115]. Кроме того, может быть активирован механизм скользящего зажима, который прижимает ДНК-полимеразу к матрице и предотвращает удаление «неправильного основания». В результате могут появиться мутации. Они всегда образуются в процессах репликации, репарации или транскрипции при синтезе, склонном к ошибкам, или SOS-синтезе ДНК [116–119].

3. Анализ механизмов образования мишенных мутаций

Мишенные мутации формируются напротив повреждений, которые могут остановить синтез ДНК [120,121]. Такие повреждения всегда вызваны мутагенами: радиацией, ультрафиолетовым излучением, свободными радикалами, другими химическими веществами или иными внешними воздействиями. Например, под влиянием ультрафиолетового света появляются циклобутановые пиримидиновые димеры (от 78 до 84%) [122,123]. Затем в процессах синтеза, склонного к ошибкам, или SOS-синтеза ДНК напротив этих повреждений образуются ошибочные основания, что означает появление мишенных мутаций замены оснований [124]. В случаях, когда напротив повреждений образуются бреши, происходят вставки и выпадения одного или нескольких оснований [125,126]. Мною были разработаны полимеразно-таутомерные модели формирования следующих мишенных мутаций: замены оснований [74,80,82,98,99], инсерций [91,92,99], делеций [93,95,99] и сложных инсерций [94,99].

4. Анализ механизмов образования немишенных мутаций

В случае ультрафиолетового мутагенеза немишенные мутации образуются поблизости от фотодимеров [50,51]. В рамках полимеразной парадигмы считается, что такие мутации появляются на неповрежденных участках ДНК. Предполагается, что они формируются не под действием мутагенов, а случайным образом из-за ошибок ДНК-полимераз.

Мною была разработана альтернативная, полимеразно-таутомерная модель немишенного ультрафиолетового мутагенеза [39,82,85,89,91,98,101]. Было показано, что к немишенным мутациям приводят основания ДНК, находящиеся в редких таутомерных формах, которые расположены в неболь-

ших (3–5 оснований) окрестностях от циклобутановых димеров [39,82,85, 89,91,98,101]. Эти основания сохраняются за счет того, что цепь ДНК напротив циклобутановых димеров изгибается, в результате чего водородные связи удлиняются или даже разрываются [98]. Подробное описание механизма образования немишеннных мутаций замены оснований представлено в работе [98].

Оказалось, что для появления немишеннных мутаций необходимо даже больше повреждений молекулы ДНК, чем для формирования мишеннных мутаций. Во-первых, одно или несколько оснований должны изменить свое таутомерное состояние, во-вторых, рядом должен образоваться циклобутановый димер или другое повреждение ДНК, которое искривляет нить ДНК [98]. В дальнейшем при синтезе, склонном к ошибкам, или SOS-синтезе ДНК напротив оснований в редких таутомерных формах могут быть встроены ошибочные основания. Следовательно, немишеннные мутации могут образовываться только под действием мутагенов.

5. Анализ механизмов образования мишеннных задерживающихся мутаций

Мишеннные задерживающиеся мутации могут появляться через несколько циклов репликации после воздействия мутагена напротив повреждений, способных останавливать синтез ДНК. Они могут быть вызваны, в частности, ультрафиолетовым светом. В настоящее время не ясен механизм формирования задерживающихся мутаций [55]. Обычно для его объяснения используется полимеразная парадигма мутагенеза. Мной была предложена полимеразно-таутомерная модель механизма образования мишеннных задерживающихся мутаций замены оснований, вызванных *цис-син* циклобутановыми пиримидиновыми димерами [96,101,102].

Структурный анализ встраивания оснований показал, что ДНК-полимеразы напротив некоторых редких таутомерных форм оснований ДНК могут вставлять канонические основания, что вызывает появление канонических пар: тимин–аденин или цитозин–гуанин. Но могут встраиваться и другие канонические основания, когда между ними и основаниями в редких таутомерных формах образуются водородные связи. Если синтез ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановый димер, который включает основание в такой редкой форме, идет с помощью ДНК-полимераз со сравнительно высокой точностью синтеза, мутации не появляются. Однако если в дальнейшем в синтезе ДНК будут участвовать ДНК-полимеразы, обладающие низкой корректорской точностью, могут сформироваться мишеннные задерживающиеся мутации замены оснований. Причем они могут образоваться через много циклов репликации после повреждения ДНК. Кроме того, выяснилось, что даже канонические *цис-син* циклобутановые пиримидиновые димеры способны приводить к мишеннным задерживающимся мутациям замены оснований и вызывать только мишеннные задерживающиеся трансверсии. Эти мутации могут появиться только в том случае, когда рядом с такими димерами имеется очень много других повреждений ДНК.

Можно сделать вывод, что причиной образования задерживающихся мутаций и нестабильности генома является большое количество повреждений ДНК. Не все эти повреждения обязательно должны быть мутагенными. Если они способны останавливать синтез ДНК, то, значит, они могут приводить к синтезу через повреждение, вызывать ДНК-полимеразы с низкой точностью синтеза и, следовательно, вносить вклад в мутагенез [96,101,102].

6. Анализ механизмов образования немишен- ных задерживающихся мутаций

Немишенные задерживающиеся мутации могут появиться после нескольких циклов репликации под воздействием мутагена на так называемых неповрежденных участках ДНК. В настоящее время не ясен механизм образования задерживающихся мутаций [55]. Обычно для его объяснения используется полимеразная модель мутагенеза. В рамках этой модели считается, что немишенные задерживающиеся мутации формируются на неповрежденных участках ДНК, а единственной причиной их возникновения являются случайные ошибки ДНК-полимераз. Иными словами, предполагается, что немишенные задерживающиеся мутации, как и другие немишенные мутации, формируются без воздействия мутагенов. В работе [39] мной была разработана полимеразно-таутомерная модель механизма образования немишенных задерживающихся мутаций замены оснований, которые появляются при синтезе ДНК, склонном к ошибкам, и SOS-синтезе молекулы ДНК, содержащей тимин и аденин в определенных редких таутомерных формах.

К немишенным задерживающимся мутациям приводят основания ДНК, находящиеся только в определенных редких таутомерных формах, при которых напротив этих оснований ДНК могут встроиться основания, вызывающие образование канонических пар тимин–аденин или цитозин–гуанин. Однако могут встроиться и другие канонические основания, которые способны образовывать водородные связи с этими редкими таутомерами. Кроме того, последние обязательно должны находиться в небольших (3–5 оснований) окрестностях от циклобутановых димеров или других повреждений ДНК, которые могут останавливать синтез ДНК и искривлять ее нить [39].

Если синтез ДНК, содержащей такие редкие таутомеры, идет с помощью ДНК-полимераз со сравнительно высокой точностью синтеза, мутации не появляются. Но если в дальнейшем в синтезе ДНК будут участвовать ДНК-полимеразы, обладающие низкой корректорской точностью, могут появиться немишенные задерживающиеся мутации замены оснований. Причем они могут образоваться через много циклов репликации после повреждения ДНК.

При определенных условиях даже канонические основания ДНК могут приводить к мутациям. Это возможно тогда, когда возникает много различных повреждений ДНК, что вызывает не только индукцию специализированных ДНК-полимераз, но и работу скользящей скрепки [39]. Эта скрепка прижимает специализированные ДНК-полимеразы к матричной ДНК, что приводит к формированию большего количества мутаций.

В работе [39] было показано, что вывод авторов модели риска рака [37] о том, что в 67% случаев риск появления злокачественных опухолей обусловлен случайными мутациями, возникающими в ходе нормальной репликации ДНК, является ошибочным.

Таким образом, как продемонстрировано в моей полимеразно-таутомерной модели, немишенные мутации формируются только тогда, когда имеется много повреждений ДНК, значительно больше, чем при образовании мишенных.

Задерживающиеся мутации обычно точечные, больше половины из которых составляют мутации замены оснований [38]. Эксперименты свидетельствуют, что при совместном воздействии 8-метокси-псоралена и длинноволнового ультрафиолетового света около 90% индуцированных мутаций становятся немишенными задерживающимися [38]. Как мною было показано в работе [39], такие мутации появляются напротив оснований ДНК в определенных редких таутомерных формах. Эти формы оснований могут образоваться только под действием каких-то внешних факторов (например, воздействий на молекулу ДНК ультрафиолетового света или химических веществ). Более того, эти редкие таутомеры будут устойчивы только тогда, когда нить ДНК напротив соответствующих оснований искривляется так, что водородные связи между основаниями удлиняются или рвутся.

Следовательно, для того чтобы образовались немишенные задерживающиеся мутации, необходимо несколько независимых повреждений ДНК, таких как: 1) воздействие вещества, которое вызовет сильные вынужденные колебания оснований, связанных водородными связями, что способно привести к смене положения одного или нескольких атомов водорода [85,98,99,107]; 2) воздействие, в результате которого появится другое повреждение ДНК и, как следствие, искривление нити ДНК [97,105]; 3) возникновение рядом других повреждений ДНК, которые приведут к индукции системы, склонной к ошибкам, или SOS-системы [39,102,103]. Иными словами, необходимо, чтобы синтез ДНК шел с помощью специализированных ДНК-полимераз, характеризующихся низкой точностью синтеза. Такие повреждения могут образовываться под действием свободных радикалов, появляющихся в процессах метаболизма, или химических веществ (например, тяжелых металлов), которые были обнаружены у больных сердечно-сосудистыми и раковыми заболеваниями [34].

Подводя итог, на основании теоретических [39] и экспериментальных [38] результатов можно сделать следующее практическое заключение. Вывод авторов модели риска появления рака [37] о том, что никакие меры профилактики раковых заболеваний не могут повлиять на большую часть мутагенеза, является ошибочным. По моему мнению, для раковых больных дело вовсе не безнадежно, как пытаются нас уверить эти авторы.

7. Анализ механизмов образования крупномасштабных мутаций

Крупномасштабными называются мутации, которые образуются в случаях, когда изменения происходят на уровне хромосом. Эти мутации включают

удвоения генов, выпадения и вставки больших участков хромосом, крупномасштабные и другие нарушения структуры хромосом. Источники такого повреждения молекулы ДНК, связанного с повреждением хромосомы, когда происходят разрывы в сахарно-фосфатных основах, несомненно, являются мутагенами. Здесь достаточно рассмотреть закон сохранения энергии.

Выводы

Анализ механизмов образования мишенных, немишенных, мишенных задерживающихся и немишенных задерживающихся мутаций показал, что все они появляются под воздействием мутагенов. Установлено, что для формирования немишенных мутаций, необходимо возникновение большего числа повреждений ДНК, чем при образовании мишенных мутаций. А для появления задерживающихся мутаций необходимо, чтобы сформировалось очень много повреждений ДНК. Сделан вывод, что все мутации образуются под воздействием мутагенов. Показано, что модель риска возникновения рака [37] ошибочна и, следовательно, ошибочны ее выводы о том, что в 67% случаев риск появления злокачественных опухолей обусловлен случайными мутациями, возникающими в ходе нормального синтеза ДНК.

Поскольку все мутации образуются под воздействием мутагенов, для профилактики и лечения раковых заболеваний требуется удалить их первопричину, а именно мутагены, которые привели к появлению опухолей. Для этого в первую очередь необходимо понять, в какой форме и где находятся мутагены, а также разработать методику их удаления.

1. C. López-Otín, M.A. Blasco, L. Partridge, M. Serrano, G. Kroemer, *Cell* **153**, 1194 (2013).
2. A. Bauer-Mehren, M. Bundschuh, M. Rautschka, M.A. Mayer, F. Sanz, L.I. Furlong, *PLOS ONE* **6** (6), 1 (2011).
3. B. Vogelstein, N. Papadopoulos, V.E. Velculescu, S. Zhou, L.A. Diaz, Jr., K.W. Kinzler, *Science* **339**, 1546 (2013).
4. J.J. Moon, A. Lu, C. Moon, *Exp. Biol. Med.* **244**, 227 (2019).
5. E. Laurenti, J.E. Dick, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1266**, 68 (2012).
6. J.S. Welch, T.J. Ley, D.C. Link, C.A. Miller, D.E. Larson, D.C. Koboldt, L.D. Wartman, T.L. Lamprecht et al., *Cell* **150**, 264 (2012).
7. S. Yachida, S. Jons, I. Bozic, T. Antal, R. Leary et al., *Nature* **467**, 1114 (2010).
8. S.A. Forbes et al., *Nucleic Acids Res.* **39**, D945 (2011).
9. R. Govindan, L. Ding, M. Griffith et al., *Cell* **150**, 1121 (2012).
10. R. Gryfe, S. Gallinger, *Surgery* **130**, 17 (2001).
11. T. Boveri, *Zur Frage der Entstehung maligner Tumoren*, G. Fischer, Jena, Germany (1914).
12. C.O. Nordling, *Br. J. Cancer* **7**, 68 (1953).
13. P. Armitage, R. Doll, *Br. J. Cancer* **8**, 1 (1954).
14. P. Armitage, R. Doll, *Br. J. Cancer* **11**, 161 (1957).
15. A.G. Knudson, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **68**, 820 (1971).
16. E.R. Fearon, B. Vogelstein, *Cell* **61**, 759 (1990).

17. L.A. Garraway, E.S. Lander, *Cell* **153**, 17 (2013).
18. M.R. Stratton, P.J. Campbell, P.A. Futreal, *Nature* **458**, 719 (2009).
19. M. Esteller, *N. Engl. J. Med.* **359**, 1148 (2008).
20. P. Duesberg, R. Li, A. Fabarius, R. Hehlmann, *Cell. Oncol.* **27**, 293 (2005).
21. J.D. Rowley, *Annu. Rev. Genom. Hum. Genet.* **10**, 1 (2009).
22. W.R. Bruce, H. Van Der Gaag, *Nature* **199**, 79 (1963).
23. T. Reya, S.J. Morrison, M.F. Clarke, I. Weissman, *Nature* **414**, 105 (2001).
24. P.C. Nowell, *Science* **194**, 23 (1976).
25. L.A. Loeb, *Cancer Res.* **51**, 3075 (1991).
26. L.A. Loeb, C.C. Harris, *Cancer Res.* **6**, 6863 (2008).
27. T.D. Halazonetis, V.G. Gorgoulis, J. Bartek, *Science* **319**, 1352 (2008).
28. J. Bartkova, Z. Hořejši, K. Koed, A. Kramer, F. Tort, K. Zieger et al., *Nature* **434**, 864 (2005).
29. J. Bartkova, N. Rezaei, M. Liontos et al., *Nature* **444**, 633 (2006).
30. R. Di Micco, M. Fumagalli, A. Cicalese, S. Piccini, P. Gasparini, C. Luise et al., *Nature* **444**, 638 (2006).
31. V.G. Gorgoulis, L.V. Vassiliou, P. Karakaidos et al., *Nature* **434**, 907 (2005).
32. G. Danaei, S. Vander Hoorn, A.D. Lopez, C.J. Murray, M. Ezzati, *The Lancet* **366**, 1784 (2005).
33. E.M. Fielden, P. O'Neill, *The early effects of radiation on DNA*, Springer, Berlin, Heidelberg (1991).
34. R. Khelifi, A. Hamza-Chaffai, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **248**, 71 (2010).
35. E.R. Fearon, *Science* **278**, 1043 (1997).
36. P. Lichtenstein, N.V. Holm, P.K. Verkasalo et al., *N. Engl. J. Med.* **343**, 78 (2000).
37. C. Tomasetti, B. Vogelstein, *Science* **347**, 78 (2015).
38. J.J. Boesen, S. Stuivenberg, C.H. Thyssens, H. Panneman, F. Darroudi, P.H. Lohman, J.W. Simons, *Mol. Gen. Genet.* **234**, 217 (1992).
39. H.A. Grebneva, *J. Oncol. Res.* **1**, 24 (2019).
40. J.R. Christensen, J.E. LeClerc, P.V. Tata, R.B. Christensen, C.W. Lawrence, *J. Molec. Biol.* **203**, 635 (1988).
41. C.W. Lawrence, P.E.M. Gibbs, A. Borden, M.J. Horsfall, B.Y. Kilbey, *Mutat Res Genet Toxicol* **299**, No. 3–4, 157 (1993).
42. M.J. Horsfall, A. Borden, C.W. Lawrence, *J. Bacteriol.* **179**, 2835 (1997).
43. H. Ikehata, H. Kudo, T. Masuda, T. Ono, *Mutagenesis* **18**, 511 (2003).
44. M.J. Santiago, A. Alejandre-Durán, M. Ruiz-Rubio, *Mutat. Res.* **601**, 51 (2006).
45. C.-I. Wang, J.-S. Taylor, *Biochemistry* **31**, 3671 (1992).
46. X. Veaute, G. Mari-Giglia, C.W. Lawrence, A. Sarasin, *Mutat. Res.* **459**, No. 1, 19 (2000).
47. E. Heidenreich, H. Eisler, F. Steinboeck, *Mutat. Res.* **593**, 187 (2006).
48. J.G. Levine, R.M. Schaaper, D.M. DeMarini, *Genetics* **136**, 731 (1994).
49. D.M. DeMarini, M.L. Shelton, A. Abu-Shakra, A. Szakmary, J.G. Levine, *Genetics* **149**, 17 (1998).
50. B.A. Kunz, B.W. Glickman, *Genetics* **106**, 347 (1984).
51. A. Brotcorne-Lanneye, G. Maenhaul-Michel, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **83**, 3904 (1986).
52. L. Huo, H. Nagasawa, J.B. Little, *Radiat. Res.* **156**, 521 (2001).
53. Y. Kinashi, M. Suzuki, S. Masunaga, K. Ono, *Appl Radiat Isot* **67**, S325 (2009).

54. C.P. Allen, A. Fujimori, R. Okayasu, J.A. Nickoloff, in: Stress-Induced Mutagenesis, D. Mittelman (Ed.), Springer, New York (2013), pp. 183–198.
55. J.B. Little, L. Gorgojo, H. Vetrovs, Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys. **19**, 1425 (1990).
56. K. Harper, S.A. Lorimore, E.G. Wigh, Exp. Hematol. **25**, 263 (1997).
57. J.P. O'Reilly, C. Mothersill, Int. J. Radiat. Biol. **72**, 111 (1997).
58. O. Niwa, J. Radiat. Res. **47**: Suppl., B25 (2006).
59. J.D. Watson, F.H.C. Crick, Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol. **18**, 123 (1953).
60. M. Tang, P. Pham, X. Shen, J.-S. Taylor, M. O'Donnell, R. Woodgate, M. Goodman, Nature **404**, 1014 (2000).
61. A. Maor-Shoshani, N.B. Reuven, G. Tomer, Z. Livneh, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **97**, 565 (2000).
62. P. Pham, J.G. Bertram, M. O'Donnell, R. Woodgate, M.F. Goodman, Nature **409**, 366 (2001).
63. J.-S. Taylor, Mutat. Res. **510**, 55 (2002).
64. T.M. Rünger, U.P. Kappes, PHOTODERMATOL PHOTO **24**, No. 1, 2 (2008).
65. D.-H. Lee, G.P. Pfeifer, J. Biol. Chem. **278**, 10314 (2003).
66. H. Ikehata, T. Ono, J. Radiat. Res. **52**, 115 (2011).
67. H. Nagasawa, J.B. Little, Cancer Res. **52**, 6394 (1992).
68. M.A. Kadhim, S.R. Moore, E.H. Goodwin, Mutat. Res. **568**, No. 1, 21 (2004).
69. J.R. Whiteside, S.L. Allinson, T.J. McMillan, Photochem. Photobiol. **87**, 435 (2011).
70. M. Kadhim, S. Salomaa, E. Wright, G. Hildebrandt, O.V. Belyakov, K.M. Prise, M.P. Little, Mutat. Res. **752**, No. 2, 84 (2013).
71. W.F. Morgan, M.B. Sowa, Cancer Lett. **356**, 17 (2015).
72. J.B. Little, Oncogene **22**, 6978 (2003).
73. H.A. Grebneva, Int J Mol Biol Open Access **4**, No. 1, 1 (2019).
74. H.A. Grebneva, Environ. Mol. Mutagen. **47**, 733 (2006).
75. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 2, 73 (1994).
76. Е.А. Гребнева, Молек. Биол. **28**, 805 (1994).
77. Е.А. Гребнева, ФТВД **6**, № 3, 141 (1996)
78. Е.А. Гребнева, ФТВД **11**, № 4, 83 (2001).
79. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 7, 165 (2001).
80. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 8, 183 (2001).
81. Е.А. Гребнева, М.О. Иванов, Біополімери і клітина **17**, 388 (2001).
82. Е.А. Гребнева, Біополімери і клітина **17**, 487 (2001).
83. Е.А. Гребнева, Біополімери і клітина **18**, 205 (2002).
84. Е.А. Гребнева, Біополімери і клітина **18**, 394 (2002).
85. H.A. Grebneva, J. Mol. Struct. **645**, 133 (2003).
86. Е.А. Гребнева, Вісник ДонНУ. Сер. А: Природничі науки № 2, 306 (2008).
87. Е.А. Гребнева, Вісник ДонНУ. Сер. А: Природничі науки № 1, 323 (2009).
88. Е.А. Гребнева, Вісник ДонНУ. Сер. А: Природничі науки № 2, 132 (2011).
89. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 10, 181 (2012).
90. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 1, 143 (2013).
91. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 11, 156 (2014).
92. Е.А. Гребнева, Молек. Биол. **48**, 531 (2014).
93. H.A. Grebneva, JPMT **1**, No. 2, 19 (2015).
94. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 5, 145 (2015).
95. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 4, 124 (2015).

96. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 5, 101 (2016).
97. Н.А. Grebneva, Int. J. Mol Biol.: Open Access **2**, No. 2, 1 (2017).
98. Н.А. Grebneva, Int. J. Mol. Biol.: Open Access **1**, No. 1, 1 (2016).
99. Н.А. Grebneva, Polymerase-tautomeric model for ultraviolet mutagenesis: targeted base substitution and frameshift mutations caused by *cis-syn* cyclobutane thymine dimmers, LAP LAMBERT Academic Publishing, Germany (2017).
100. Е.А. Гребнева, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 2(4), Ч. 1, 157 (2017).
101. Е.А. Гребнева, ФТВД **27**, № 3, 131 (2017).
102. Н.А. Grebneva, Int. J. Molec. Biol.: Open Access **3**, 125 (2018).
103. Е.А. Гребнева, ФТВД **28**, № 2, 98 (2018).
104. Е.А. Гребнева, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 5(11), 210 (2018).
105. Е.А. Гребнева, Теория тепловой релаксации энергии возбуждения водородных связей в ДНК. Ее вклад в ультрафиолетовый мутагенез, LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Germany (2019).
106. Н.А. Grebneva, Trends Cell Mol Biol **14**, 51 (2019).
107. Н.А. Grebneva, Trends Cell Mol Biol **15**, 13 (2020).
108. Е.А. Гребнева, ФТВД **31**, № 3, 88 (2021).
109. Е.А. Гребнева, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 5(47), 130 (2021).
110. K. Bebenek, L.C. Pedersen, T.A. Kunkel, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **108**, 1862 (2011).
111. W. Wang, H.W. Hellenga, L.S. Beese, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **108**, 17644 (2011).
112. D.B. Yarosh, Mutat. Res. **509**, 221 (2002).
113. P. Jonczyk, I. Fijalkowska, Z. Ciesla, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **85**, 2124 (1988).
114. V. Khare, K.A. Eckert, Mutat. Res. **510**, 45 (2002).
115. H. Wang, P.D. Hoffman, C. Lawrence, J.B. Hays, Environ. Mol. Mutagen. **47**, 296 (2006).
116. V.M. Krutyakov, Mol. Biol. **40**, 3 (2006).
117. A. Hendel, O. Ziv, Q. Gueranger, N. Geacintov, Z. Livneh, DNA Repair (Amst) **7**, 1636 (2008).
118. R. Vasquez-Del Carpio, T.D. Silverstein, S. Lone, R.E. Johnson, L.J. Prakash, Mol. Biol. **408**, 252 (2011).
119. H. Ikehata, H. Kudo, T. Masuda, T. Ono, Mutagenesis **18**, 511 (2003).
120. M.J. Santiago, A. Alejandro-Durán, M. Ruiz-Rubio, Mutat. Res. **601**, 51 (2006).
121. A. Banyasz, I. Vayá, P. Changenet-Barret, T. Gustavsson, T. Douki, D. Markovitsi, J. Am. Chem. Soc. **133**, 5163 (2011).
122. A. Besaratinia, Jae-in Yoon, C. Schroeder, S.E. Bradforth, M. Cockburn, G.P. Pfeifer, FASEB J. **25**, 3079 (2011).
123. J.E. LeClerc, A. Borden, C.W. Lawrence, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **88**, 9685 (1991).
124. G. Streisinger, J. Okada, J. Emerich, J. Newrich, A. Tsugita, E. Terraghi, M. Inouye, Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol. **31**, 77 (1966).
125. M. Strand, T.A. Prolla, R.M. Liskay, T.D. Petes, Nature **365**, 274 (1993).

H.A. Grebneva

PERCENTAGE OF MUTATIONS FORMED BY EXPOSURE UNDER MUTAGENS

Mutations that because cancer are divided into mutations caused by hereditary factors and those caused by environmental factors and as a result of random errors that occur during normal replication of stem cell DNA. Investigation is conducted to determine which part of mutations is due to the action of mutagens. The mechanisms of the formation of targeted, untargeted, targeted delayed and untargeted delayed mutations are analyzed. The analysis is based on polymerase-tautomeric models for formation of various types of mutations. It was shown that all analyzed types of mutations are caused by mutagens. It is concluded that the prevention and treatment of cancer must necessarily include the removal of these mutagens from organisms.

Keywords: cancer, targeted mutations, untargeted mutations, targeted delayed mutations, untargeted delayed mutations, cancer prevention, cancer treatment

PACS: 07.55.Db, 84.32.Hh, 84.40.Ik, 84.71.Ba, 84.71.Mn

Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, Д.О. Федюк, Л.Н. Прокофьева

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОДНОРОДНОСТЬ МАГНИТНОГО ПОЛЯ СКОМПЕНСИРОВАННЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ СОЛЕНОИДОВ

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

Статья поступила в редакцию 21 января 2022 года

Исследовано влияние на однородность магнитного поля скомпенсированных сверхпроводниковых соленоидов (СПС) технологических факторов изготовления и намагниченности применяемых конструкционных материалов. Показано, что неточность изготовления корректирующего элемента соленоида в половину диаметра провода приводит к ухудшению однородности магнитного поля на уровне $\approx 10^{-5}$ Ое, смещение одной секции относительно другой на 1.0 мм вдоль оси или радиуса СПС – на уровне $5 \cdot 10^{-6}$ и 10^{-5} Ое·см⁻¹, овальность обмотки соленоида величиной 0.2 мм – на уровне $1.5 \cdot 10^{-6}$ Ое·см⁻¹. Применение алюминиевого сплава Д16 или нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т для изготовления узлов соленоида не влияет на однородность магнитного поля вплоть до $\sim 10^{-7}$ Ое·см⁻¹.

Ключевые слова: сверхпроводниковый соленоид, однородность магнитного поля, неточность изготовления обмотки, смещение секций, овальность обмотки, сигнал ЯМР

Однородность магнитного поля СПС, скомпенсированных внутренним или наружным пазом, существенным образом зависит от различных технологических и физических факторов. Ее величина на несколько порядков ниже, чем ее оценка по первому нескомпенсированному члену разложения поля в степенной ряд. Такое большое различие обуславливает ряд факторов: неточность, допущенная при изготовлении обмотки; ее деформация при охлаждении от комнатной до гелиевой температуры; действие электромагнитных сил при вводе тока; намагниченность обмотки; влияние магнитных свойств конструкционных материалов и др.

Из перечисленных факторов легче всего экспериментально выделить и устранить влияние магнитных свойств конструкционных материалов, т.е. перейти к использованию немагнитных материалов. Основные факторы, действуя совместно, дают сравнимые вклады в неоднородность магнитного поля СПС, что обуславливает необходимость подробного рассмотрения их влияния.

Рассмотрим типы неточности изготовления и оценим их влияние на однородность магнитного поля соленоида. Прежде всего стоит отметить, что в расчетах СПС используем приближение однородной плотности тока. Иными словами, предполагаем, что ток, текущий по дискретному проводнику обмотки, равномерно распределен по всему ее поперечному сечению. В работе [1] приведена оценка точности этого приближения и сделан вывод о том, что оно не накладывает на расчет СПС никаких ограничений. Суть проделанных оценок заключается в сравнении интеграла по обмотке соленоида и суммы по ее виткам при расчете как величины поля, так и коэффициентов разложения поля в ряд. Относительная погрешность отличия суммы от интеграла имеет порядок $(d/a)^2$, где d – диаметр проводника обмотки, a – ее радиус. Обычно в соленоидах величина $d/a \approx 10^{-2}$, поэтому относительная погрешность вычисления самого поля и его градиентов в рамках приближения однородной плотности тока имеет порядок 10^{-4} .

В соленоидах, скомпенсированных поперечной щелью, внутренним или наружным пазом [2,3], для создания высокооднородного магнитного поля можно рассчитать компенсацию основных членов разложения поля в ряд на четыре порядка по сравнению с их значениями у нескомпенсированных соленоидов. Это намного выше, чем оценка достижимой однородности поля с учетом различных типов неточности изготовления. В работах [1,4] приведена оценка влияния диаметра провода на осцилляцию поля СПС, которая определяется из выражения

$$\Delta B / B = (d / a_1)^2 / (\alpha - 1) \left[\exp(-2\pi / d / a_1) - \alpha^{1/2} \exp(-2\pi\alpha / d / a_1) \right] \approx 10^{-27} \quad (1)$$

при $d/a_1 = 10^{-2}$, $\alpha = a_2/a_1 = 2$, где ΔB – мера возможной осцилляции магнитного поля в рабочем объеме, B – величина поля, a_1 и a_2 – соответственно внутренний и наружный радиусы обмотки.

Рассмотрим влияние неточности изготовления на однородность магнитного поля скомпенсированных СПС. Неточность в геометрических размерах обмотки таких соленоидов можно эффективным образом отнести к неточности изготовления корректирующего элемента [5,6]. При этом условие компенсации n -члена разложения поля СПС в ряд имеет вид

$$\Delta FE_n = FE_n^{\text{СПС}} - FE_n^{\text{КЭ}} = 0, \quad (2)$$

где $FE_n^{\text{СПС}}$ и $FE_n^{\text{КЭ}}$ – коэффициенты n -го члена разложения поля в ряд соответственно СПС и корректирующего элемента.

Реально изготовленный соленоид в силу тех или иных причин технологического характера может не соответствовать по своим геометрическим размерам тем размерам, которые закладываются при его расчете. На это несоответствие можно смотреть и по-другому, а именно что корректирующий элемент не вполне соответствует по своим размерам реальному СПС. Неточности изготовления соленоида и этого элемента определяются диаметром

проводника обмотки. Недокомпенсацию условия (2) можно разложить в ряд по отклонению реальной геометрии корректирующего элемента от заданной. Величину этого отклонения оцениваем в половину диаметра проводника, так как при изготовлении соленоида соответствующие витки или слои проводника можно либо домотать, если их не хватает, либо отмотать, если они лишние. Поэтому диаметр проводника служит мерой точности изготовления обмотки СПС.

Неточность компенсации соответствующего члена разложения поля ΔFE_n в ряд оценивается приращением коэффициента $FE_n^{KЭ}$ за счет приращения его аргументов, которые оцениваются по приращению размеров корректирующего элемента в половину диаметра провода. Например, для соленоида, скорректированного внутренним пазом, неточность компенсации любого члена разложения поля ΔFE_n запишется как

$$\Delta E_n = \left[dE_n^{KЭ} / d\alpha \right] \Delta\alpha + \left[dE_n^{KЭ} / d\beta \right] \Delta\beta, \quad (3)$$

где d – диаметр провода, α и β – приведенные к внутреннему радиусу наружный радиус и длина обмотки соответственно, $\Delta\alpha = \Delta\beta = (d/2)/a_1$.

Нами разработан двухсекционный соленоид, служащий для получения магнитного поля с высокой однородностью для ЯМР-спектрометра на 200 МГц. Размеры соленоида приведены в таблице.

Таблица

Геометрические параметры разработанного СПС

Номер секции СПС	Размеры секции, mm			Размеры наружного паза, mm		
	внутренний диаметр	наружный диаметр	длина	внутренний диаметр	наружный диаметр	длина
1	80.2	104.6	340.0	103.8	104.6	104.0
2	110.2	144.2	340.0	140.0	144.2	158.0

Примечание. Диаметр проводника 0.38 mm.

Степень неоднородности поля этого соленоида, оцениваемая согласно описанному методу, составляет: $\varepsilon_2 = 5 \cdot 10^{-6}$ Ое·см⁻¹ – за счет неполной компенсации второго члена FE_2 ; $\varepsilon_4 = 5 \cdot 10^{-7}$ Ое·см⁻¹ – за счет четвертого члена FE_4 .

Как правило, СПС представляет собой набор коаксиальных секций. При его сборке возможны разного рода несоосности секций, что приводит к искажению аксиальной симметрии магнитного поля. Кроме того, корректирующий элемент можно рассматривать как секцию, которая в силу погрешности изготовления каркаса или неточности при намотке может быть смещена относительно оси СПС. Оценки подобных типов искажений геометрии соленоида важны с точки зрения как требований к точности изготовления, так и определения параметров системы витков для токовой коррекции при настройке высокой однородности магнитного поля.

Абсолютная неоднородность магнитного поля в рабочей зоне СПС в сферической системе координат r, θ, φ описывается в виде ряда

$$\Delta B = \mu_0 I N a_1 \sum_{n=1}^{\infty} F E_n^m (r / a_1)^n P_n^m(u) \cos \varphi, \quad (4)$$

где μ_0 – магнитная постоянная, I – ток, N – плотность витков обмотки, a_1 – удобный масштаб длины (например, внутренний радиус соленоида), $P_n^m(u)$ – полиномы Лежандра, $u = \cos \theta$.

В случае несоосности данной секции с остальными секциями соленоида, которая вызвана ее поворотом на угол φ и приводит при этом дополнительную неоднородность поля согласно [5], первые два коэффициента разложения поля в ряд можно представить в виде

$$\begin{aligned} (F E_1)' &= -\frac{3}{2} \beta F E_1, \\ (F E_2)' &= -\frac{4}{3} \beta F E_2. \end{aligned} \quad (5)$$

Рассмотрим применение полученных выражений (5) для оценки неоднородности поля соленоида. Допустим, что для указанной выше конструкции СПС длиной $L = 340$ mm наклон одной секции относительно остальных в радиальном направлении $\Delta = 2$ mm. Тогда возможный угол наклона секции $\varphi = \Delta/L = 6 \cdot 10^{-3}$ rad. Если эта секция имела начальный линейный градиент поля $F E_1$, который создает неоднородность поля $\varepsilon_1 = 10^{-4}$ Ое·см⁻¹, то дополнительная неоднородность поля, обусловленная градиентом поля $F E_1'$ за счет наклона секции, будет $(\varepsilon_1)' \approx 2 \cdot 10^{-6}$ Ое·см⁻¹. Аналогично, если секция имела неоднородность поля $\varepsilon_2 = 2 \cdot 10^{-4}$, которая обусловлена вторым членом $F E_2'$, то дополнительная неоднородность поля за счет поворота секции будет $(\varepsilon_2)' \approx 3 \cdot 10^{-6}$ Ое·см⁻¹.

Дополнительная неоднородность магнитного поля появляется и при смещении одной секции относительно остальных вдоль оси и радиуса соленоида. Так, при исходной неоднородности магнитного поля соленоида $\varepsilon_1 = 10^{-4}$ Ое·см⁻¹ смещение на 1 mm вдоль оси соленоида приводит к возникновению дополнительной неоднородности поля $(\varepsilon_1)' = F E_2(z/a_1) = 2 \varepsilon_2(z/a_1) = 5 \cdot 10^{-6}$ Ое·см⁻¹, а при аналогичном смещении в радиальном направлении $(\varepsilon_1)' \approx 10^{-5}$ Ое·см⁻¹.

Таким же образом можно выполнить и оценку дополнительной неоднородности магнитного поля, обусловленной вторым членом $F E_2$, но она будет второго порядка малости.

Теперь рассмотрим влияние на однородность поля овальности обмотки соленоида, т.е. рассмотрим тип неточности изготовления, который сводится к деформации обмотки. Считаем, что деформация симметрична относительно двух взаимно перпендикулярных плоскостей, проходящих через ось со-

леноида, а также через большую и малую оси овала обмотки. Заменяем овальность эллиптичностью и положим, что ток обтекает деформированную обмотку вдоль эллипса. Кроме того, считаем, что эллипсы на разных расстояниях от оси СПС имеют различные эксцентриситеты: $\epsilon = \epsilon_0 a_1 / r$, где ϵ_0 – эксцентриситет радиуса внутреннего отверстия СПС, r – радиус произвольного слоя обмотки. Тогда эллиптичность обмотки оценивается как $(2\Delta/r)^{1/2}$, где Δ – разность полуосей эллипса. Возникающий в результате эллиптичности обмотки квадратичный член разложения поля FE_2'' имеет вид [6,7]:

$$FE_2'' = \frac{5}{32} \epsilon_0 \beta \left\{ \frac{1}{3} \left[1/(1+\beta^2)^{3/2} - 1/(\alpha^2 + \beta^2)^{3/2} \right] - \right. \\ \left. - \frac{1}{5} \beta^2 \left[1/(1+\beta^2)^{5/2} - 1/(\alpha^2 + \beta^2)^{5/2} \right] \right\}, \quad (6)$$

где α и β – приведенные к внутреннему радиусу соответственно наружный диаметр и длина той части обмотки соленоида, которая подвергнута симметричной овальности. Если $\Delta = 0.2$ mm – половина диаметра провода, $a_1 = 40$ mm, то $\epsilon_0 = 0.1$, а степень неоднородности поля, которую может вносить член типа (6) (при условии, что он соответствует, например, корректирующему элементу с приведенными размерами $\alpha = 1.08$ и $\beta = 1.2$), будет равна $1.5 \cdot 10^{-6}$ Oe·cm⁻¹.

Рассмотренные типы неточности изготовления и оценки величины неоднородности магнитного поля показывают, что при естественной точности изготовления обмотки соленоида (порядка диаметра проводника) у скомпенсированных СПС следует ожидать существенно меньшей однородности поля. Поэтому соленоид, предназначенный для получения поля высокой однородности, должен комплектоваться набором дополнительных сверхпроводниковых обмоток, рассчитанных на компенсацию возможных типов осевых и радиальных неоднородностей магнитного поля. Выполненные выше оценки также помогают заранее оценить необходимое число ампер-витков в этих дополнительных обмотках.

В ходе экспериментальных исследований было изучено влияние на однородность магнитного поля скомпенсированных СПС таких факторов, как: неточность изготовления обмотки соленоида; магнетизм материала каркасов секций и элементов конструкции криостата, в котором располагался СПС; мелкодисперсные магнитные частицы, которые могли попасть в рабочую зону соленоида.

Как следует из таблицы, каждая секция СПС содержит корректирующий наружный паз, в котором имеются переходы проводника от одной катушки паза к другой. Эти переходы могут выполняться в виде проводника (параллельного оси соленоида) длиной, равной длине паза, или в форме спирали, уложенной в пазу. В разработанном нами соленоиде имеется два перехода проводника в виде суперпозиции прямолинейного проводника и спирали.

Влияние поля такого проводника с током на однородность магнитного поля соленоида исследовали для обоих случаев. Отметим, что исходная однородность поля соленоида составляла $3 \cdot 10^{-6}$ Ое в объеме ампулы 0.5 см^3 (при резонансной частоте 200 МГц такая неоднородность поля соответствует ширине сигнала ЯМР на полувысоте 600 Нз). В первом случае прямолинейный проводник располагали на немагнитном каркасе из текстолита диаметром 40 мм, который, в свою очередь, устанавливали снаружи датчика ЯМР. При пропускании тока величиной 10 А через прямолинейный проводник не было замечено влияния последнего на однородность поля вплоть до уровня $2 \cdot 10^{-7}$ Ое. Однако при пропускании тока такой же величины через проводник в виде спирали обнаружено существенное влияние на однородность поля. При этом ширина сигнала ЯМР на полувысоте увеличивалась с 40 до 600 Нз, а однородность ухудшилась с $2 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-6}$ Ое.

Затем с помощью сверхпроводниковых обмоток компенсации осевых и радиальных градиентов поля [8] была произведена докоррекция с целью повышения однородности поля соленоида. При одной полярности тока в спиралевидном проводнике удалось повысить однородность поля до исходной $2 \cdot 10^{-7}$ Ое, однако ширина сигнала на уровне 0.1 его высоты (так называемый «пьедестал») составила около 800 Нз и была примерно вдвое больше исходной. В случае иной полярности тока в этом проводнике с помощью обмоток компенсации удалось повысить однородность поля лишь до $4 \cdot 10^{-7}$ Ое, причем ширина сигнала ЯМР на уровне 0.1 составила не менее 900 Нз. Таким образом, наличие в обмотке СПС переходного проводника в виде спирали ухудшает однородность и усложняет настройку высокой однородности магнитного поля.

С целью изучения влияния намагниченности материала каркасов соленоида на однородность магнитного поля снаружи и соосно датчику ЯМР устанавливали полый цилиндр из алюминиевого сплава Д16Т или нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Размеры цилиндра, мм: внутренний диаметр – 30, наружный – 40, длина – 90. Каких-либо результатов воздействия на ширину и форму сигнала ЯМР на уровне однородности поля $2 \cdot 10^{-7}$ Ое замечено не было.

Проведено исследование влияния мелкодисперсных магнитных включений (опилок, которые могли попасть в отверстие соленоида) на однородность магнитного поля. На липкую ленту длиной 80 мм и шириной 20 мм наносили опилки железа, после чего ленту наклевали на датчик ЯМР диаметром 30 мм вдоль его образующей. Это обеспечивало асимметрию в расположении магнитных опилок по азимуту. После установки датчика в рабочую зону СПС однородность магнитного поля ухудшилась примерно в десять раз, однако с помощью сверхпроводниковых обмоток компенсации градиентов поля удалось ее улучшить до исходного уровня $2 \cdot 10^{-7}$ Ое. При этом ширина сигнала на уровне 0.1 (на уровне пьедестала) увеличилась с 80 до 300 Нз, что соответствует однородности поля $1.5 \cdot 10^{-6}$ Ое. Таким образом, наличие мелкодисперсных магнитных частиц в отверстии соленоида приводит к ухудшению однородности поля на порядок.

В процессе настройки высокой однородности поля СПС было обнаружено, что цилиндрическая часть кожуха гелиевого криостата диаметром 600 mm, в котором установлен соленоид, проявляет сильные магнитные свойства (постоянный магнит притягивается к кожуху криостата). После вывода тока из соленоида остаточная намагниченность цилиндрической части кожуха не проявляется, однако постоянный магнит притягивается к нему как к обычной магнитной стали. После изготовления нового кожуха криостата из немагнитной нержавеющей стали 12X18H10T была проведена повторная настройка высокой однородности поля СПС, которая показала, что на уровне однородности поля 10^{-7} Ое влиянием магнетизма материала кожуха криостата можно пренебречь.

Выводы

1. Приведены оценки влияния различных типов неточностей, допущенных при изготовлении обмотки соленоида, на однородность магнитного поля, мерой которых является диаметр проводника обмотки. Неточность изготовления корректирующего элемента в половину диаметра провода диаметром 0.38 mm вызывает ухудшение однородности поля на уровне $\approx 10^{-6}$ Ое·см⁻¹.
2. Наклон одной из секций относительно остальных на 2 mm приводит к появлению дополнительной неоднородности поля соленоида на уровне $2 \cdot 10^{-6}$ Ое·см⁻¹.
3. Привносимая неоднородность магнитного поля, которая возникает при смещении одной из секций относительно другой на 1 mm вдоль оси СПС, равна $5 \cdot 10^{-6}$ Ое·см⁻¹, а при таком же смещении секции вдоль радиуса – 10^{-5} Ое·см⁻¹.
4. Симметричная овальность обмотки СПС величиной 0.2 mm приводит к ухудшению однородности магнитного поля на уровне $\approx 10^{-6}$ Ое·см⁻¹.
5. Наличие прямолинейного проводника с током 10 А в наружном пазу обмотки соленоида не влияет на однородность поля на уровне 10^{-7} Ое, однако спиралевидный проводник с таким же током ухудшает однородность поля не менее чем в 10 раз.
6. Выполнение каркасов соленоидов из алюминиевого сплава Д16Т или нержавеющей стали марки 12X18H10T не влияет на однородность магнитного поля вплоть до уровня 10^{-7} Ое·см⁻¹.

1. В.В. Сухой, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая и ядерная физика, ХФТИ АН УССР, Харьков (1983), вып. 2(23), с. 53–58.
2. Г. Брехна, Сверхпроводящие магнитные системы, Мир, Москва (1976).
3. В.В. Пермяков, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая и ядерная физика, ХФТИ АН УССР, Харьков (1981), вып. 3(17), с. 22–31.
4. L. Donadieu, L'Onde électrique **45**, № 460, 958 (1965).
5. Д.О. Федюк, Д.В. Варюхин, Л.Н. Прокофьева, Н.В. Таряник, ФТВД **29**, № 1, 121 (2019).
6. Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, А.Я. Лаптиенко, Д.О. Федюк, ПТЭ № 3, 95 (2021).

7. В.В. Сухой, В.В. Пермяков, Н.С. Шестакин, А.А. Афанасьева, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая и ядерная физика, ХФТИ АН УССР, Харьков (1978). вып. 6(6), с. 41–43.
8. В.Б. Назаров, В.А. Забродин, И.С. Краинский, Л.И. Гальперин, ПТЭ № 5, 208 (1971).

N.V. Taryanik, D.V. Varyukhin, D.O. Fedyuk, L.N. Prokof'eva

EFFECT OF PRODUCTION TECHNOLOGY FACTORS AND PHYSICAL PROPERTIES OF CONSTRUCTION MATERIALS ON UNIFORMITY OF THE MAGNETIC FIELD OF COMPENSATED SUPERCONDUCTING SOLENOIDS

The effect of production technology factors and magnetization of the used construction materials on the uniformity of the magnetic field of compensated superconducting solenoids (CSS) is studied. It has been shown that inaccuracy of production of the correcting element of the solenoid sized as a half of the wire thickness results in degradation of the uniformity of the magnetic field at the level of $\approx 10^{-5}$ Oe, a shift of a section with respect to another one by 1.0 mm along the axis or the radius of CSS at the level of $5 \cdot 10^{-6}$ and 10^{-5} Oe·cm⁻¹, out-of-roundness of the solenoid coil of 0.2 mm at the level of $1.5 \cdot 10^{-6}$ Oe·cm⁻¹. The use of aluminum alloy D16 or stainless steel 12X18H10T for production of the solenoid elements does not affect uniformity of the magnetic field up to $\sim 10^{-7}$ Oe·cm⁻¹.

Keywords: superconducting solenoid, uniformity of magnetic field, inaccuracy of coil production, shift of sections, out-of-roundness of the coil, NMR signal

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*
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 24.03.2022 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 10.5. Уч.-изд. л. 10.93. Тираж 100 экз. Зак. № 302. Цена свободная.