

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  
2 2022

## Содержание

<i>К 95-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ Э.А. ЗАВАДСКОГО.....</i>	<i>5</i>
<i>ВАЛЬКОВ В.И., ТОДРИС Б.М., ГОЛОВЧАН А.В., МИТЮК В.И., МАШИРОВ А.В. Анализ спонтанных и индуцированных магнитным полем фазовых переходов в системах <math>Mn_{1-x}A_xAs</math> (<math>A - Fe, Co</math>) и <math>Mn_{1-x}B_xNiGe</math> (<math>B - Cr, Co</math>). (Обобщенный магнитоструктурный подход) .....</i>	<i>7</i>
<i>ТЕРЕХОВ С.В. Размытый фазовый переход и теплоемкость твердого тела.....</i>	<i>36</i>
<i>ШАПОВАЛОВ В.В., ШАПОВАЛОВ В.А., ВАЛЬКОВ В.И., СЛУЖ- БИН Ю.А., ДРОКИНА Т.В., ВОРОТЫНОВ А.М., ШАВРОВ В.Г. Многоминимумность потенциала кристаллического поля в коорди- национных материалах.....</i>	<i>52</i>
<i>НИКОЛАЕНКО Ю.М., ФЕДЮК Д.О., РЕШИДОВА И.Ю. Оценка тепловых кинетических коэффициентов пленочных структур нестационарным методом в режиме последовательности прямоугольных импульсов нагрева пленки (численное моделирование) .....</i>	<i>67</i>

<i>ХРИСТОВ А.В., ЧЕРВИНСКИЙ Д.А., ШЕЛЕСТ В.В.</i> Связь детерминанта устойчивости с основным термодинамическим калибровочным соотношением. Их роль в описании аномального состояния среды.....	73
<i>РЫБАЛКА А.Е., РУМЯНЦЕВ В.В., ФЕДОРОВ С.А., ГУМЕННИК К.В.</i> Особенности оптической активности неидеальных молекулярных кристаллов, обусловленные наличием структурных дефектов .....	87
<i>ПАЛАДЯН Ю.А., РУМЯНЦЕВ В.В., ФЕДОРОВ С.А., АБРАМОВ А.А., YUTA O YUE</i> Распространение света в несовершенном 1D-фотонном кристалле.....	97
<i>БАРБАШОВ В.И., ЧАЙКА Э.В., БЕРЕЖНАЯ Т.С.</i> Влияние концентрации наполнителя диоксида циркония на проводимость биополимерных мембран на основе альгината натрия .....	108
<i>СТАРИКОВ Г.П., МЕЛЬНИК Т.Н., СТАРИКОВА Н.Г., ШАЖКО Я.В.</i> Метод определения давления метана в угольном пласте.....	116
<i>НОВИКОВ А.О., ШЕСТОПАЛОВ И.Н., БОРИСЕНКО Э.В., ДРИПАН П.С.</i> Методика расчета параметров анкеров, устанавливаемых под действием динамической нагрузки .....	123
<i>ТАРЯНИК Н.В., ВАРЮХИН Д.В., ФЕДЮК Д.О., ПРОКОФЬЕВА Л.Н.</i> Влияние переменного магнитного поля на ток в замкнутой сверхпроводниковой обмотке.....	128

# Contents

<i>ON THE 95TH ANNIVERSARY OF THE BIRTH OF E.A. ZAVADSKY</i> .....	5
<i>VAL'KOV V.I., TODRIS B.M., GOLOVCHAN A.V., MITYUK V.I., MASHIROV A.V.</i> Analysis of spontaneous and magnetic field induced phase transitions in the $Mn_{1-x}A_xAs$ ( $A - Fe, Co$ ) and $Mn_{1-x}B_xNiGe$ ( $B - Cr, Co$ ) systems. (Generalized magnetostructural approach) .....	7
<i>TEREKHOV S.V.</i> Diffuse phase transition and heat capacity of a solid.....	36
<i>SHAPOVALOV V.V., SHAPOVALOV V.A., VAL'KOV V.I., SLUZHBIN Yu.A., DROKINA T.V., VOROTYNOV A.M., SHAVROV V.G.</i> Multi-minimum potential of crystal field in coordination materials .....	52
<i>NIKOLAENKO Yu.M., FEDYUK D.O., RESHIDOVA I.Yu.</i> Estimation of kinetical heat coefficients of film structures by a non-stationary method in the mode of subsequent rectangular pulses of the film heating (simulation).....	67

<i>HRISTOV A.V., CHERVINSKII D.A., SHELEST V.V.</i> Connection of determinant of stability to basic thermodynamical relation. Their role in description of an anomalous medium state .....	73
<i>RYBALKA A.Ye., RUMYANTSEV V.V., FEDOROV S.A., GUMENNIK K.V.</i> Structure defect determined features of optical activity of imperfect molecular crystals .....	87
<i>PALADYAN Yu.A., RUMYANTSEV V.V., FEDOROV S.A., ABRAMOV A.A., YUTAO YUE</i> Light propagation in an imperfect 1D-photon crystal.....	97
<i>BARBASHOV V.I., TCHAIKA E.V., BEREZHNAYA T.S.</i> Effect of concentration of zirconia filler on conductivity of biopolymeric membranes based on sodium alginate.....	108
<i>STARIKOV G.P., MELNIK T.N., STARIKOVA N.G., SHAZHKO Ya.V.</i> Method of evaluation of methane pressure in a coal bed.....	116
<i>NOVIKOV A.O., SHESTOPALOV I.N., BORISENKO E.V., DRIPAN P.S.</i> Methodology for calculation of the parameters of anchors installed by dynamic load .....	123
<i>TARYANIK N.V., VARYUKHIN D.V., FEDYUK D.O., PROKOF'EVA L.N.</i> Effect of alternating magnetic field on the current in a closed superconducting coil .....	128

## К 95-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ Э.А. ЗАВАДСКОГО



2 июня 2022 г. исполнилось 95 лет со дня рождения выдающегося ученого в области магнитных фазовых превращений, члена-корреспондента АН УССР Эдвальда Абрамовича Завадского.

Э.А. Завадский родился 2 июня 1927 г. в городе Миллерово (Ростовская область). Научную деятельность он начал в 1956 г. будучи аспирантом Института физики металлов Уральского научного центра АН СССР. Здесь же в 1964 г. он защитил кандидатскую диссертацию, в которой отрабатывались методы получения сильных магнитных полей, исследовалось необратимое мартенситное превращение в аустенитных сталях, индуцированное импульсным магнитным полем. Полученные в этот период результаты отмечены в 1961 г. золотой медалью ВДНХ СССР.

С 1966 г. и до последнего дня Э.А. Завадский всей своей творческой жизнью был связан с Донецким физико-техническим институтом. Здесь он прошел путь от заведующего лабораторией до директора института. В 1974 г. защитил докторскую диссертацию, в 1980 г. стал профессором, в 1978 г. избран членом-корреспондентом Академии наук УССР.

Эдвальд Абрамович является основателем тематики, связанной с качественно новым подходом к анализу магнитных и структурных свойств материалов при высоких давлениях и в сильных магнитных полях. Им впервые было введено понятие метастабильных фаз, скрытых в области отрицательных давлений, и разработаны методы их индуцирования сильным магнитным полем в ферромагнетиках.

Эта методология оказалась плодотворной не только для проводящих магнетиков, но и для сегнетодиэлектриков. Метастабильные области при сегнетодиэлектрических переходах и «скрытые» состояния в ферродиэлектриках вошли в практику исследователей, использующих сильные электрические поля и высокие гидростатические давления.

Другим направлением, развитым Э.А. Завадским, была магнитная импульсная спектроскопия. Этот метод позволял восстанавливать картину распределения низколежащих термов  $3d$ -ионов на основе магнитных измерений диэлектриков с сильной одноионной анизотропией в сильных импульсных магнитных полях.

Три монографии, написанные Э.А. Завадским, по-прежнему актуальны как учебные пособия и дают представление о его творческом потенциале при исследовании магнитных и электрических свойств твердых тел. Трудно было представить конференции по магнетизму без его участия. Открытие и проведение заседаний всегда оживлялись яркими и запоминающимися выступлениями Эдвальда Абрамовича. В каждом из них находилось место для оптимистического напутствия и оригинального научного сообщения-«изюминки», без которых не обходился ни один его доклад.

Научные результаты, полученные Э.А. Завадским, нашли отражение в многочисленных (свыше 200) публикациях. Они характеризуют лишь основные вехи развиваемого его школой научного направления – создание материалов с заданными свойствами. Его труды отмечены двумя золотыми медалями ВДНХ СССР, премией НАН Украины им. К.Д. Синельникова, орденом Трудового Красного Знамени.

Эдвальд Абрамович обладал незаурядным талантом не только ученого, но и организатора науки. На протяжении девяти лет он был заместителем директора института по научной работе, а с 1987 по 1997 гг. – директором.

С самого начала издания республиканского сборника «Физика и техника высоких давлений» в 1980 г. Э.А. Завадский много времени посвящал этой работе сначала в должности заместителя главного редактора, а с 1987 г. – главного редактора. Именно благодаря его усилиям в 1991 г. сборник был преобразован в журнал, главным редактором которого он оставался вплоть до 1999 г.

Эдвальд Абрамович обладал необыкновенным талантом создавать творческую атмосферу, тем самым зажигая коллег и объединяя их в исследовательском поиске. Огромную радость ему доставляли научные находки и достижения его учеников. Интеллигентность, доброта, деликатность, тонкое чувство юмора отличали этого незаурядного человека.

PACS: 66.40.gd, 75.30.sg

В.И. Вальков<sup>1</sup>, Б.М. Тодрис<sup>1</sup>, А.В. Головчан<sup>1</sup>,

В.И. Митюк<sup>2</sup>, А.В. Маширов<sup>3</sup>

## АНАЛИЗ СПОНТАННЫХ И ИНДУЦИРОВАННЫХ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМАХ

$Mn_{1-x}A_xAs$  ( $A - Fe, Co$ ) И  $Mn_{1-x}B_xNiGe$  ( $B - Cr, Co$ ).

(ОБОБЩЕННЫЙ МАГНИТОСТРУКТУРНЫЙ ПОДХОД)

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва

Посвящается памяти Э.А. Завадского

Статья поступила в редакцию 5 мая 2022 года

*Проведен анализ магнитоструктурных переходов в системах на основе  $MnAs$  и  $MnNiGe$ , в которых общим является присутствие структурно-симметричного перехода  $(P_{63}/m\bar{3}c)-(P_{nma})$ . Феноменологическое описание экспериментальных результатов выполнено на основе концепции мягкой моды для структурных переходов между гексагональной  $(P_{63}/m\bar{3}c)$  и орторомбической  $(P_{nma})$  кристаллическими структурами и модели Гейзенберга для спиновой подсистемы при использовании в гамильтониане Гейзенберга внутреннего ортогонального поля, воздействующего на ортогональную спиновую компоненту. В рамках приближения молекулярного поля для спиновой подсистемы и приближения смещенного гармонического осциллятора для структурной подсистемы получено, что в зависимости от соотношения между ортогональным полем и обменно-структурными вкладами, которые описывают взаимодействие спиновой и структурной подсистем, может реализоваться ряд особенностей, сопоставимых с экспериментально наблюдаемыми случаями, характерными для спонтанных и индуцированных магнитным полем переходов.*

**Ключевые слова:** спонтанные переходы, обратимый/необратимый индуцированный магнитным полем переход, магнитоструктурный переход, мягкая мода, гелимагнетизм, ферромагнетизм, парамагнетизм

### Введение

Методики получения и использования сильного импульсного магнитного поля своим появлением в Донецком физико-техническом институте обязаны члену-корреспонденту НАН Украины, доктору физико-математических наук Эдвальду Абрамовичу Завадскому. Разработка и совершенствование этих методик проходили на фоне исследований магнитоструктурных переходов в пниктидах переходных металлов. Теоретический анализ результатов изме-

рений развивался в рамках идеи Э.А. Завадского о фундаментальной взаимозависимости магнитной и кристаллической подсистем. Эдвальд Абрамович был убежден, что индуцирование сильным магнитным полем магнитоупорядоченной фазы может повлечь за собой существенное изменение не только объема элементарной ячейки, но и ее симметрии. Э.А. Завадским и В.М. Смирновым впервые введены термины «обратимые» и «необратимые индуцированные сильным импульсным магнитным полем переходы».

Интерес к магнитокалорическим явлениям расширил диапазон объектов исследований в импульсных магнитных полях. Некоторые из этих объектов, в частности полутейслеровы сплавы германидов  $Mn_{1-x}B_xNiGe$  ( $B - Cr, Co, Fe$ ), привлекают внимание исследователей как антиподы пниктидов в плане индуцируемых магнитным полем магнитоструктурных фаз. В пниктидах переходных металлов на основе  $MnAs$ ,  $Mn_{1-y}A_yAs$  ( $A - Fe, Co, Ni$ ) [1–4] магнитоупорядоченной фазой, индуцируемой магнитным полем, является высокоспиновое ферромагнитное (FM) состояние с гексагональной кристаллической решеткой  $B8_1$  типа  $NiAs$  (группа симметрии  $P6_3/mmc$ ). Эта фаза соответствует низкотемпературной магнитоупорядоченной FM-фазе при спонтанных магнитоструктурных переходах 1-го рода парамагнетизм–ферромагнетизм  $PM(P_{nma})-FM(P6_3/mmc)$ . При этом ромбическая парамагнитная (PM) фаза с кристаллической решеткой типа  $MnP$  (группа симметрии  $P_{nma}$ ), предшествующая магнитоструктурному переходу  $PM(P_{nma})-FM(P6_3/mmc)$ , возникает при  $T \leq T_t$  в результате высокотемпературного структурного PM-перехода 2-го рода  $PM(P6_3/mmc)-PM(P_{nma})$ . Этот переход сопровождается аномальным поведением обратной магнитной восприимчивости. Напротив, в германидах  $Mn_{1-x}B_xNiGe$  структурный переход  $PM(P6_3/mmc)-PM(P_{nma})$  является переходом 1-го рода и также приводит к аномальному поведению магнитной восприимчивости [5–12]. Низкотемпературная магнитоупорядоченная фаза германидов с ромбической решеткой при  $T < T_{C,N} \leq T_t$  является либо ферромагнитной ( $T_C$ ), либо неколлинеарной антиферромагнитной ( $T_N$ ) фазой, активно реагирующей на магнитное поле.

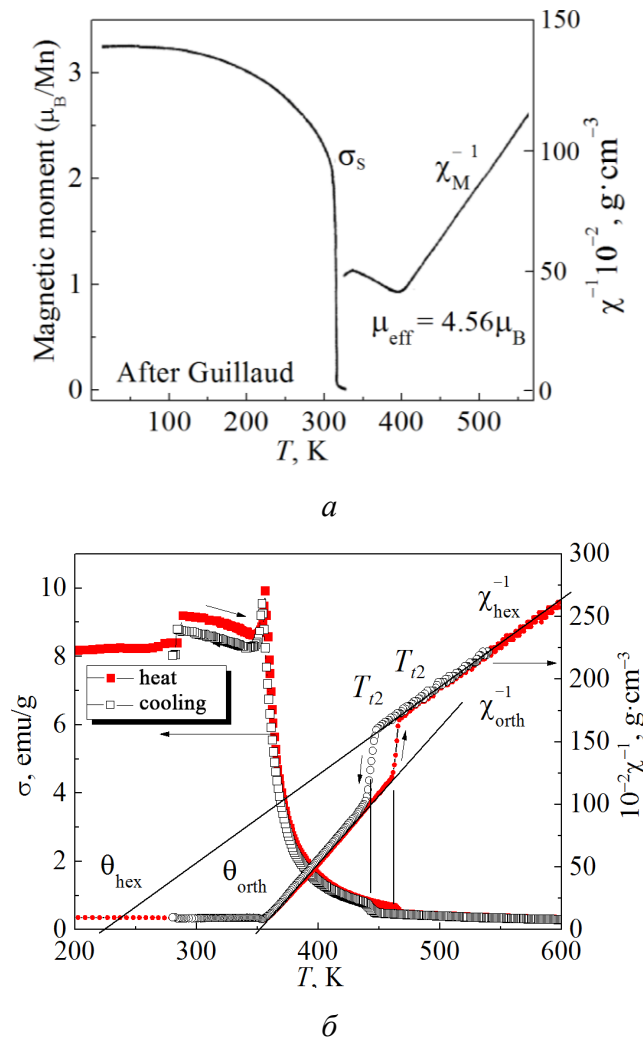
Настоящая работа посвящена теоретическому анализу спонтанных и индуцированных магнитным полем FM-состояний в некоторых сплавах систем  $Mn_{1-y}Fe_yAs$  и  $Mn_{1-x}B_xNiGe$  ( $B - Cr, Co$ ) в рамках единой модели структурных переходов  $P6_3/mmc-P_{nma}$ , в той или иной степени сопровождающих стабилизацию FM-фазы.

## 1. Результаты экспериментов и первопринципных расчетов

К спонтанным переходам в рассматриваемых магнитоактивных системах относим переходы, наблюдаемые при изменении температуры при постоянных магнитном поле и давлении. В пниктидах  $Mn_{1-y}A_yAs$  спонтанный структурный PM-переход 2-го рода  $PM(P6_3/mmc)-PM(P_{nma})$  при  $T = T_t \approx 400$  К отделен от спонтанного магнитоструктурного перехода 1-го рода пара-

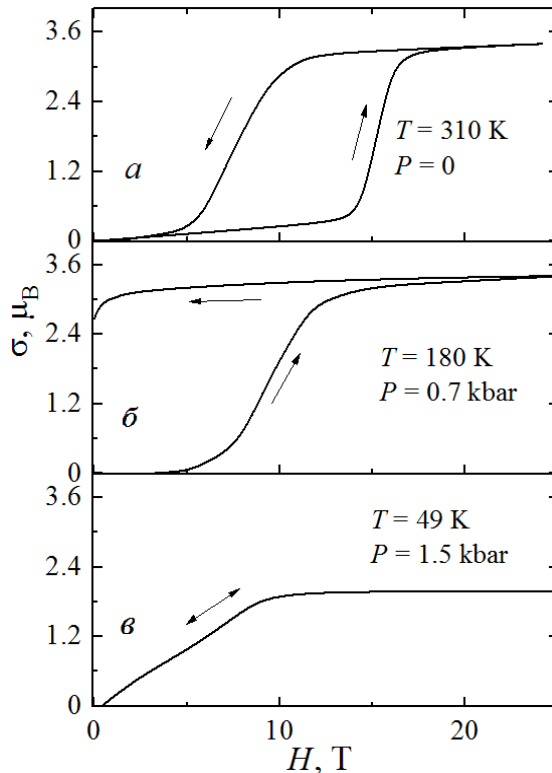
магнетизм–ферромагнетизм  $PM(P_{nma})$ – $FM(P6_3/mmc)$  (рис. 1,а). В германидах  $Mn_{1-x}B_xNiGe$  спонтанный структурный переход 1-го рода  $PM(P6_3/mmc)$ – $PM(P_{nma})$  при  $T = T_{t2} \approx 450$  К предшествует изоструктурному магнитному переходу 2-го рода парамагнетизм–гелимагнетизм  $PM(P_{nma})$ – $HM(P_{nma})$  при  $T_N \approx 350$  К (рис. 1,б). Качественно различное аномальное поведение обратной парамагнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  для обеих систем отражает существенно различную роль ромбической фазы в формировании низкотемпературного магнитного порядка.

В случае, представленном на (рис. 1,а), возрастание обратной восприимчивости от  $T = T_t$  означает исключение температуры лабильности парамагнитной фазы ( $\theta_{orth}$  не реализуется). Отсюда следует, что возникновение FM-порядка в MnAs может осуществиться только скачком в результате перехода 1-го рода. И, как следствие, индуцированные переходы в температурном



**Рис. 1.** Спонтанные магнитоструктурные переходы в системах MnAs (а) [1] и  $Mn_{0.96}Cr_{0.04}NiGe$  (б) [9] с разнесенными по температуре магнитным и структурным переходами

РМ-диапазоне  $T_C < T < T_t$  являются переходами 1-го рода. В случае, представленном на рис. 1, б,  $\theta_{\text{hex}} < \theta_{\text{orth}}$ . Подобное аномальное ветвление  $\chi^{-1}(T)$  на  $\chi_{\text{hex}}^{-1}(T)$  и  $\chi_{\text{orth}}^{-1}(T)$  отражает факт того, что появление ромбической фазы способствует стабилизации низкотемпературного магнитного порядка, который может реализоваться как переход 2-го рода.

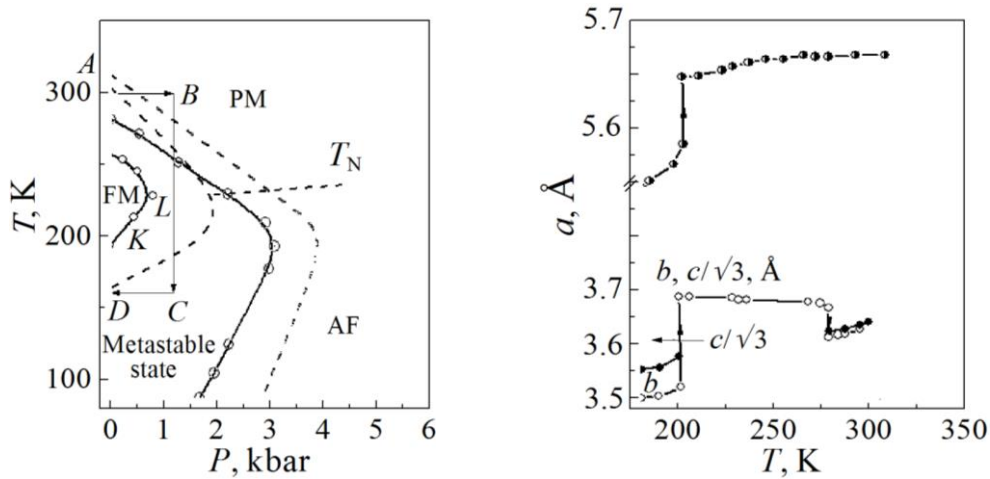


**Рис. 2.** Кривые намагничивания  $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$ , измеренные в различных точках  $P$ – $T$ -диаграммы [13], описывающие обратимые (а, б) и необратимые (в) индуцированные переходы 1-го рода

Фазовые переходы, возникающие при изменении магнитного поля при постоянных температуре и давлении относим к индуцированным магнитным полям переходам (далее – просто индуцированным). Обратимые и необратимые индуцированные переходы (рис. 2), на которые подразделяются индуцированные магнитоструктурные переходы в  $\text{MnAs}$  и сплавах на его основе, реализуются в соответствующих областях их  $P$ – $T$ -диаграмм (рис. 3).

Обратимые индуцированные магнитоструктурные переходы 1-го рода  $\text{PM}(\text{orth}) \leftrightarrow \text{FM}(\text{hex})$  (см. рис. 2, а) характеризуются наличием двух критических полей. При возрастании поля индуцируемая ферромагнитная высокоспиновая (HS) фаза с гексагональной решеткой  $\text{hex}(P6_3/mmc)$  возникает при  $H \geq H_{k1} > H_{k2}$ . При снижении напряженности магнитного поля менее критического значения  $H \leq H_{k2}$  реализуется обратный магнитоструктурный переход  $\text{FM}(\text{hex}) \rightarrow \text{PM}(\text{orth})$  и гексагональная высокоспиновая ФМ-фаза исчезает. Обратимые индуцированные магнитоструктурные переходы  $\text{PM}(\text{orth}) \leftrightarrow \text{FM}(\text{hex})$  реализуются при температурах выше температуры Нееля  $T_N$  за пределами метастабильной области  $P$ – $T$ -диаграммы. При  $T < T_N$

в этой области реализуются различного типа неколлинеарные AFM-структуры – гелимагнетики с ромбической кристаллической решеткой  $\text{orth}(P_{nma})$  и низкоспиновым (LS) состоянием атомов Mn ( $\mu_{\text{Mn}} \approx 2\mu_B$ ).



**Рис. 3.** Совмещенные фазовые  $P$ – $T$ -диаграммы MnAs (штриховые линии) и  $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$  (сплошные линии) [13]

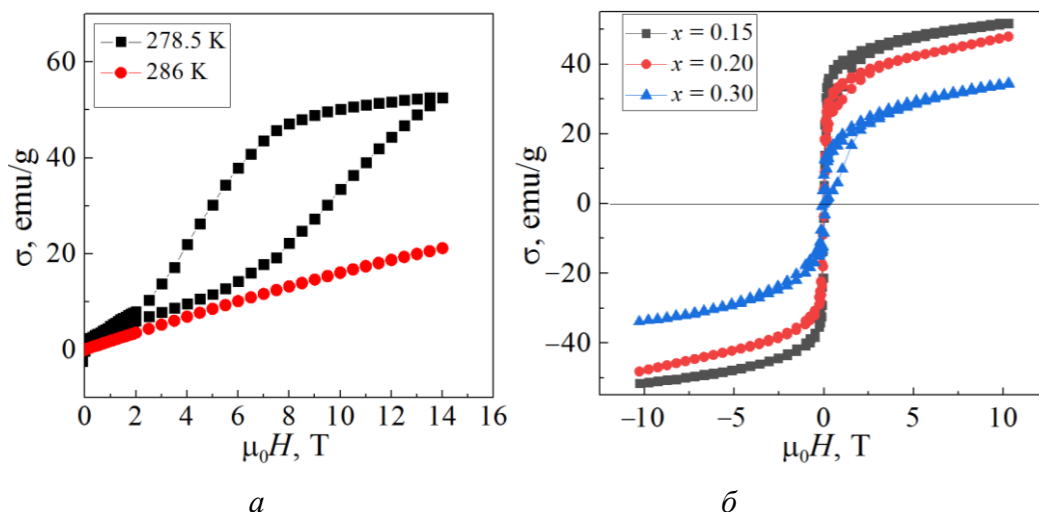
**Рис. 4.** Температурная зависимость параметров кристаллической решетки  $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$  при спонтанных переходах [14]. Низкотемпературные (190 K) скачки параметров кристаллической решетки соответствуют магнитоструктурным переходам из орторомбической низкоспиновой AFM-фазы в гексагональную высокоспиновую FM-фазу

Процесс обратимого намагничивания на рис. 2,в можно трактовать как переход из гелимагнитного низкоспинового в ферромагнитное низкоспиновое состояние  $\text{LSAF}(\text{orth}) \leftrightarrow \text{LSFM}(\text{orth})$ , который происходит без изменения ромбической симметрии решетки  $\text{orth}(P_{nma})$  и спинового состояния Mn. Последнее предположение оправдывается прямыми нейтронографическими измерениями MnAs под давлениями свыше 7 kbar [15] и гигантским увеличением всех параметров кристаллической решетки при переходе из ромбической (orth) в гексагональную (hex) фазу:  $a = a_{\text{orth}} = c_{\text{hex}}$  – на 1.3%,  $b = b_{\text{orth}} = a_{\text{hex}}$  – на 5.8%,  $c_{\text{orth}} = \gamma b_{\text{orth}}$  ( $\gamma \geq \sqrt{3}$ ) – на 4.0% (рис. 4), объем образца  $(\Delta V/V)_{\text{orth}} = \Delta a_{\text{orth}} + \Delta b_{\text{orth}} + \Delta c_{\text{orth}} = 2(\Delta V/V)_{\text{hex}}$  – на 11.1%.

Областью необратимых переходов  $\text{PM}(\text{orth}) \rightarrow \text{FM}(\text{hex})$ ,  $\text{AF}(\text{orth}) \leftrightarrow \text{FM}(\text{hex})$  (см. рис. 2,б), при которых  $H_{k2} < 0$ , является метастабильная область  $P$ – $T$ -диаграммы, представленная на рис. 3. Необратимые переходы сопровождаются скачкообразными изменениями намагниченности и параметров кристаллической решетки (рис. 4). При этом индуцируемая гексагональная FM-фаза –  $\text{FM}(P6_3/mmc)$  является высокоспиновой,  $\mu_{\text{Mn}} \approx 3.4\mu_B$ , сохраняется сколь угодно долго при заданных величинах  $P$ ,  $T$  и при циклическом перемани-

вании показывает типичную петлю гистерезиса, характерную для магнитомягких ферромагнетиков. Низкотемпературная удельная намагниченность насыщения HSFМ-состояния  $M_0 \approx 150$  emu/g.

Оба типа индуцированных магнитоструктурных переходов также можно наблюдать в закаленных образцах различных систем германидов [11,16].



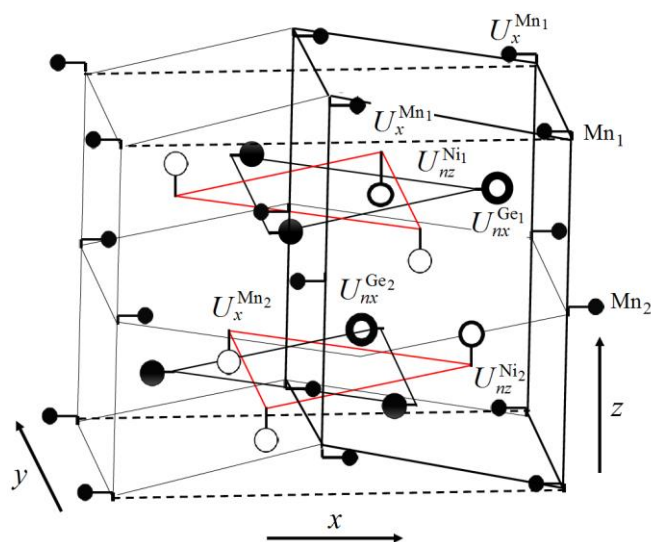
**Рис. 5.** Изотермические полевые зависимости намагниченности для закаленного образца  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$  [16] (a) и образцов системы  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$  [12] (б)

Зависимость  $\sigma(H)$  при  $T = 278.5$  K на рис. 5,а описывает обратимый магнитоструктурный переход беспорядок–порядок  $\text{PM}(\text{hex}) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth})$ . Подобные индуцированные магнитоструктурные переходы обусловлены тем, что в закаленных образцах системы  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$  спонтанный структурный переход 1-го рода  $\text{hex}(P6_3/mmc) \rightarrow \text{orth}(P_{nma})$  и магнитные разупорядочения  $\text{PM} \rightarrow \text{FM}$  или  $\text{PM} \rightarrow \text{NM}$  совмещены.

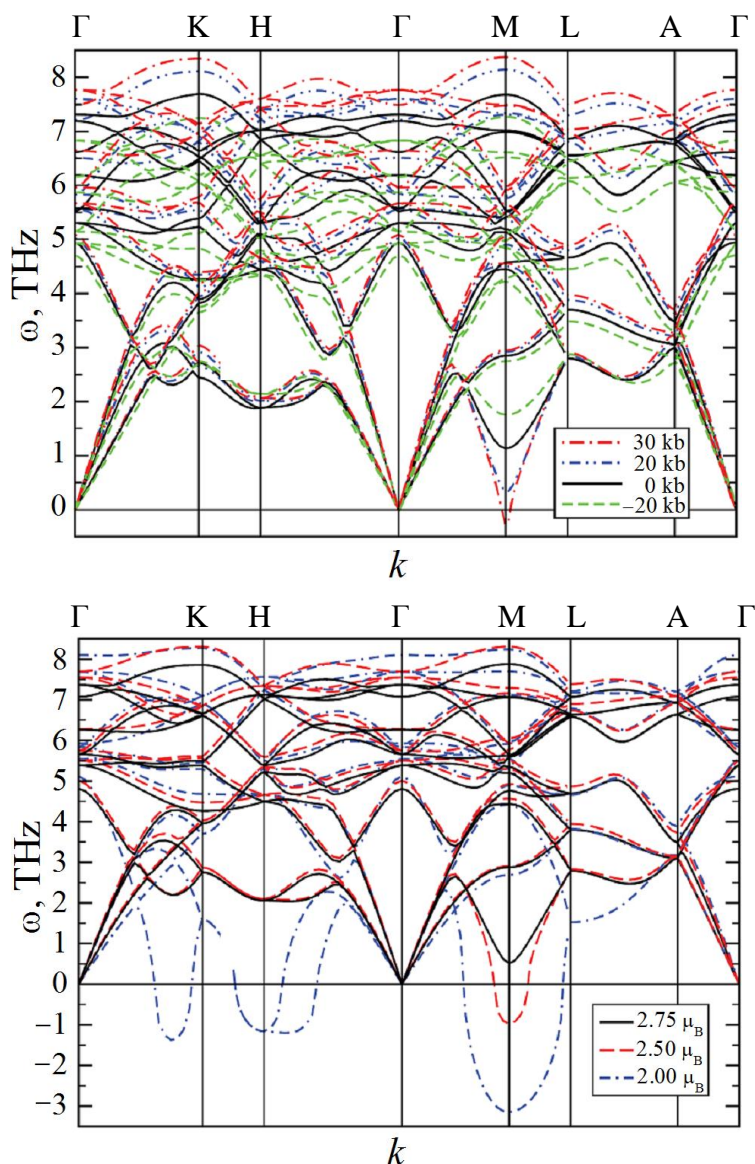
На рис. 5,б представлен набор зависимостей  $\sigma(H)$  при  $T = 5$  K, описывающих последовательность индуцированных обратимых ( $\leftrightarrow$ ) и необратимых ( $\rightarrow$ ) магнитоструктурных переходов порядок–порядок:  $\text{NM}(\text{orth}) \leftrightarrow \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth}) \rightarrow \text{FM}(\text{hex})$ . При этом наблюдаются обратимые индуцированные изоструктурные переходы из ромбического гелимагнитного состояния в ромбическое ферромагнитное  $\text{NM}(\text{orth}) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth})$ . Необратимые индуцированные магнитоструктурные переходы без изменения типа магнитного порядка  $\text{FM}(\text{orth}) \rightarrow \text{FM}(\text{hex})$ , по-видимому, связаны с изменением намагниченности насыщения для фаз  $\text{hex}(P6_3/mmc) \rightarrow \text{orth}(P_{nma})$ .

Обобщая результаты комплексных экспериментальных исследований пниктидов и германидов, можно сказать, что в обеих системах стабильность ромбической структуры тесным образом связана с давлением, типом магнитного порядка и величиной намагниченности насыщения. По характеру структурный переход  $\text{hex}(P6_3/mmc) \rightarrow \text{orth}(P_{nma})$  относится к переходу типа смещения, поскольку связан с такими смещениями атомов из положения

равновесия (рис. 6), которые приводят к новой конфигурации атомного расположения и понижению симметрии ячейки (исчезновению некоторых элементов симметрии гексагональной структуры). При подобных смещениях происходит также удвоение объема ячейки и возникает ее ромбическая деформация как целого – отклонение отношения  $\gamma$  от  $\sqrt{3}$  ( $c_{\text{orth}} = \gamma b_{\text{orth}}; \gamma \geq \sqrt{3}$ ), что само по себе не вызывает изменения гексагональной симметрии. Результаты расчетов из первых принципов фоновых спектров [17–19] и электронной структуры [20–22] свидетельствуют о том, что переходы типа «смещения» обусловлены размягчением одной из фоновых мод (рис. 7) при наложении давления в точке  $M(0.5, 0, 0)$  гексагональной зоны Бриллюэна. Частота мягкой моды становится мнимой при давлениях, превышающих  $P_c \approx 25$  kbar, что соответствует структурному фазовому переходу из гексагональной в ромбическую фазу. Критическое давление этого перехода нельзя сравнивать с экспериментальным при низких температурах ( $\sim 3.6$  kbar), поскольку теоретическое значение получено в предположении непрерывного изменения объема при сохраняющемся FM-упорядочении. В действительности магнитный переход сопровождается значительным уменьшением локального магнитного момента и объема кристалла, что, из-за сильного магнитоупругого взаимодействия, существенно понижает критическое давление [18,19].



**Рис. 6.** Локальные оптические смещения  $U_{nz}^{\text{Ni1}}$  ( $U_{nz}^{\text{Ni2}}$ ),  $U_{nz}^{\text{Ge1}}$  ( $U_{nz}^{\text{Ge2}}$ ) атомов Ni и Ge соответственно, относящиеся к  $n$ -й гексагональной ячейке MnNiGe типа  $\text{Ni}_2\text{In}$  (показана жирными линиями).  $\bullet$  – Mn,  $\bigcirc$ ,  $\bigcirc$  – атомы соответственно Ge, Ni, принадлежащие  $n$ -й ячейке;  $\bullet$ ,  $\bigcirc$  атомы Ge, Ni, которые не принадлежат  $n$ -й ячейке; штриховыми линиями выделен базисный участок ромбической ячейки типа  $\text{TiNiSi}$ ;  $U_{nz}^{\text{Mn1}}$  ( $U_{nz}^{\text{Mn2}}$ ) – нелокальные, принадлежащие разным ячейкам, оптические смещения атомов  $\text{Mn}_1(\text{Mn}_2)$ ; в MnAs локальные смещения определяются атомами As, которые занимают места Ni



**Рис. 7.** Влияние давления на спектр колебаний решетки ферромагнитного MnAs с гексагональной кристаллической структурой по данным [18]

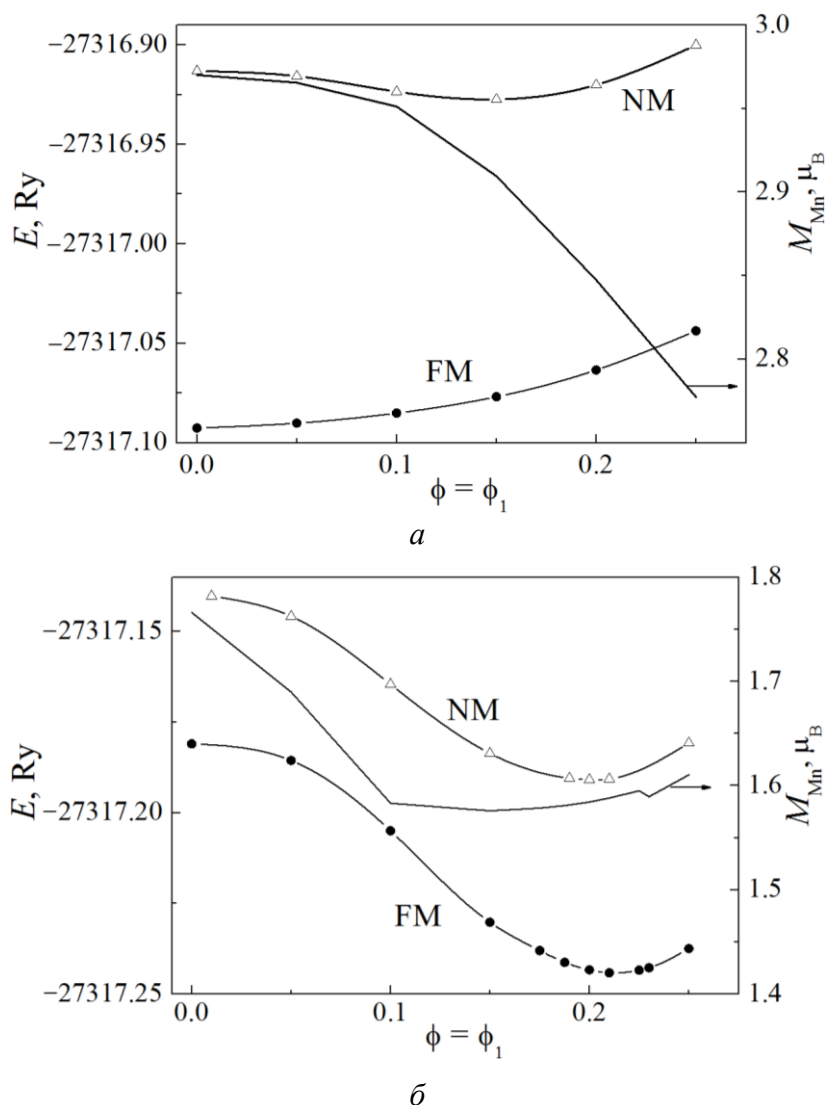
**Рис. 8.** Фононный спектр гексагонального ферромагнитного MnAs при различных значениях магнитного момента Mn [19]

Как показано в [19,20], при уменьшении локального магнитного момента марганца до  $2.6\mu_B$ , частота колебаний мягкой моды обращается в нуль (рис. 8).

Исследования из первых принципов влияния объема элементарной ячейки на стабильность гексагональной структуры MnAs, проведенные в [20] (рис. 9), показали следующее:

1. В арсениде марганца при атмосферном давлении высокоспиновое FM-упорядочение не допускает существования стабильной ромбической структуры. Минимуму полной энергии соответствует высокоспиновая FM-фаза с

гексагональной кристаллической структурой. В реальности термины «высокоспиновое» и «низкоспиновое» подразумевают существование и изменение величин локальных магнитных моментов на магнитоактивных узлах ячейки, что не противоречит современным представлениям о характере коллективизированных  $d$ -состояний в сплавах переходных металлов [23].



**Рис. 9.** Зависимость полной энергии и магнитного момента Mn от величины структурных искажений для MnAs при  $V = 33.72 \text{ \AA}$  (a) и  $V = 27.0 \text{ \AA}$  (б). NM – немагнитная фаза с отсутствием обменного расщепления [20]

2. Уменьшение объема элементарной ячейки (экспериментально этого можно достигнуть при воздействии гидростатического давления или легирования MnAs железом, кобальтом, хромом, ванадием, фосфором [2]) является стабилизирующим фактором для структурных искажений. Начиная с некоторого «критического» объема, минимуму полной энергии соответствует низкоспиновая FM-фаза с ромбической структурой.

## 2. Основные допущения для феноменологического описания магнито-структурных переходов в исследуемых пниктидах и германидах

Учитывая невероятную сложность реальной взаимосвязи спин-поляризованной электронной и кристаллической структур, перейдем к магнито-структурной модели, адекватно описывающей основные экспериментальные особенности магнито-структурных переходов в этих системах. В основе модели лежит ряд допущений:

1. Вводится разделение между спиновой и кристаллической подсистемами.
2. Структурный переход типа «смещение» описывается на основе так называемой локальной мягкой моды, которая соответствует групповым оптическим смещениям атомов As в MnAs и Ni в  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$  в классическом приближении [9,24,25]. Относительная величина этих смещений определяет параметр структурного порядка  $Q_0$ . Конкуренция между внутри- и междоузельными взаимодействиями оказывает решающее влияние на характеристические температуры  $T_t$  структурного перехода и является причиной температурной зависимости частоты колебаний моды, испытывающей «замерзание» при температурах ниже  $T_t$ . Зависимость междоузельных взаимодействий от объемных деформаций решетки  $e_1 = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$  и ромбических искажений  $e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{3}$  определяет барические свойства  $T_t(P)$  и род структурного перехода.

3. Свойства спиновой подсистемы в исследуемых пниктидах [26] и германидах [22,27] зависят от характера взаимодействия коллективизированных  $d$ -электронов и могут интерпретироваться в рамках модели Хаббарда. В этой модели соотношение между внутриатомными обменными интегралами  $J$  и межатомными интегралами переноса  $d$ -электронов  $t_{ij}(e_1, Q_0)$  наряду со степенью заполнения магнитоактивной  $d$ -зоны  $n$  определяет среднюю величину спина на узле  $\langle S \rangle$ , тип магнитной структуры и температуры магнитного разупорядочения  $T_{C,N}$ .

Однако невозможность использования приближения молекулярного поля при конечных температурах для адекватного описания магнитного разупорядочения систем с коллективизированными электронами создает очень большие трудности для теоретического анализа магнито-структурных переходов в данных системах. Во избежание этих трудностей часто используют подходы, в которых для описания свойств спиновой системы междоузельные взаимодействия сводятся к учету только спин-спиновых взаимодействий гейзенберговского типа  $(-\sum_{nk,n'k'} J_{nn'}^{kk'} \hat{s}_n^k \hat{s}_{n'}^{k'})$  посредством введения эффективных межатомных интегралов  $J_{nn'}^{kk'} \equiv J_{nn'}^{kk'}(e_1, Q_0)$ . При таких подходах, однако, невозможно получить различную величину намагниченности насыщения, пропорциональную термодинамическому среднему  $\langle \hat{s}_n^{k'} \rangle$  для гексагональной ( $e_{1\text{hex}}, Q_0 = 0$ ) и ромбической ( $e_{1\text{orth}}, |Q_0| > 0$ ) фаз при  $T \rightarrow 0$ . Поэто-

му для описания изменения намагниченности насыщения при изменении типа магнитоупорядоченного состояния в спиновый гамильтониан гейзенберговского типа вводится ортогональное пространственно-периодическое поле  $\mathbf{O}_n^k$ , воздействующее на ортогональную компоненту спина. Соотношение между фурье-компонентами обменных интегралов  $J_0 = \sum_{k,n} J_{nn'}^{kk'}$  и величинами  $|\mathbf{O}_n^k|$  в этом случае моделирует соотношение между  $J$  и  $t_{ij}$  в системе коллективизированных электронов и таким образом регулирует измеряемое значение намагниченности насыщения и температуру магнитного упорядочения  $T_{C,N}$  при сохранении собственного значения  $S_n^k$   $k$ -го спина в  $n$ -й ячейке, изначально выбранного для описываемой системы [12].

Для простоты полагается также, что магнитоактивными атомами являются только атомы Mn и AFM-состояние для пниктидов и германидов соответствует гелимагнитной структуре и стабилизируется только в ромбической фазе.

4. Взаимосвязь между спиновой и кристаллической подсистемами определяется зависимостью обменных интегралов от объемных деформаций  $e_1$  и параметра структурного порядка  $|Q_0|$ .

### 3. Анализ результатов

Исходный гамильтониан модели содержит три группы слагаемых

$$\mathbf{H} = \hat{H}(s) + H(Q) + H(e_1, e_2). \quad (1)$$

Здесь

$$\hat{H}(s) = - \sum_{nk, n'k'} J_{nn'}^{kk'} \hat{s}_n^k \hat{s}_{n'}^{k'} - 2\mu_B \mathbf{H}_0 \sum_{ni} \hat{s}_n^k - 2\mu_B \sum_{ni} \mathbf{O}_n^k \hat{s}_n^k; \quad (2a)$$

$$H(Q) = \sum_n V(Q_n) - \frac{1}{2} \sum_{nn'} v_{nn} Q_n Q_{n'}, \quad (2b)$$

где

$$V(Q_n) = \frac{1}{2} \omega_0^2 Q_n^2 + \frac{1}{4} \gamma Q_n^4 + \frac{1}{6} \Gamma Q_n^6, \quad \omega_0^2 > 0, \quad \gamma > 0, \quad \Gamma > 0;$$

$$H(e_1, e_2) = e_1^2 / 2\kappa + P e_1 - \alpha T e_1 / \kappa + e_2^2 / 2\kappa_e, \quad (2b)$$

В формулах (2a)–(2b) приняты такие обозначения:  $J_{nn'}^{kk'}$  – интегралы обменного взаимодействия между магнитоактивными атомами  $\text{Mn}_n^k$ ;  $\hat{s}_n^k$  – оператор спина  $k$ -го атома Mn в  $n$ -й элементарной гексагональной ячейке;  $\mu_B$  – магнетон Бора;  $\mathbf{H}_0 = H_0 [0, 0, 1]$  – векторы внутреннего пространственно-периодического и внешнего однородного магнитных полей;  $\mathbf{O}_n^k = O [\sin(\mathbf{qR}_n^k), -\cos(\mathbf{qR}_n^k), 0]$ ;  $\sum_n = N_0$  и  $\sum_k = N \equiv 2(1-x)N_0$  – числа

соответственно элементарных ячеек и атомов Mn в единице объема;  $Q_n = \sum_{k=1,2} U_{nz}^{Ask(Nik)} / c$  – неприводимая сумма смещений  $U_{nz}^{Ask(Nik)}$   $k$ -х атомов

As(Ni) вдоль направления параметра  $c_h$  гексагональной решетки.

Полный термодинамический потенциал магнитоструктурной системы рассматривается в виде суммы потенциалов спиновой  $\Omega_S$  и структурно-упругой  $\Omega_Q + \Omega_e$  подсистем:  $\Omega = \Omega_S + \Omega_Q + \Omega_e$ . Расчет  $\Omega_S$ ,  $\Omega_Q$  проводится в рамках одночастичных подходов: в приближении двухкомпонентного пространственно-периодического молекулярного поля  $\Delta_n^k = \mathbf{h}_n^k + \mathbf{O}_n^k$  для спиновой подсистемы с НМ-порядком [12] и в приближении смещенного гармонического осциллятора dso для структурной подсистемы, испытывающей переход  $\text{hex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \text{orth}(Pnma)$  [23]. Компонента  $\mathbf{h}_n^k = h\mathbf{u}_n^k$  соответствует молекулярному полю подмагниченной НМ-структуры при  $\mathbf{O}_n^k = 0$ ; направление единичного вектора  $\mathbf{u}_n^k = [\cos(\mathbf{q}\mathbf{R}_n^k)\sin\vartheta, \sin(\mathbf{q}\mathbf{R}_n^k)\sin\vartheta, \cos\vartheta]$  зависит от направлений волнового вектора НМ-структуры  $\mathbf{q} = q_a[0,0,1]$  и магнитного поля  $\mathbf{H}_0$ . Модуль

$$h \equiv h(y) = 2 \left[ J(q_a)(\sin^2 \theta) + J(0)(\cos^2 \theta) \right] sy + 2\mu_0 H_{0z} \cos \theta$$

определяет величину среднего поля, действующего на спин атома Mn в позиции  $\mathbf{R}_n^k$  [12].

В рассматриваемом случае, когда  $(\mathbf{h}_n^k \mathbf{O}_n^k) = 0$ , выражения для  $\Omega_S$ ,  $\Omega_Q$ ,  $\Omega_e$  приводятся к виду [12]:

$$\Omega_S = N(h - 2\mu_0 H_{0z} \cos \theta) y_s / 2 - Nk_B T \ln z(X), \quad (3a)$$

$$\begin{aligned} \Omega_Q = & \frac{N_0}{2} V_0 (Q_0^2 + \sigma) + \frac{N_0}{4} (\gamma Q_0^4 + 6Q_0^2 \sigma + 3\sigma^2) + \\ & + \frac{N_0}{6} \Gamma (Q_0^6 + 15Q_0^4 \sigma + 45Q_0^2 \sigma^2 + 15\sigma^3) - \\ & - \frac{1}{2} N_0 Q_0^2 v_0 (1 + L_1 e_1 + L_2 e_2) - T \frac{k_B}{2} N_0 \ln \sigma, \end{aligned} \quad (3b)$$

$$\Omega_e = e_1^2 / 2\kappa + P e_1 - \alpha T e_1 / \kappa + e_2^2 / 2\kappa_e, \quad (3b)$$

где среднее статистическое (далее – среднее)  $y = \langle \hat{\mathbf{s}}_n^k \rangle_{\mathbf{h}} / s$  относительного значения операторов  $\hat{\mathbf{s}}_n^k$  вычисляется через средние  $m = \langle \hat{m}_n^k \rangle = \langle \mathbf{u}_n^k \hat{\mathbf{s}}_n^k \rangle$  операторов проекций  $\hat{m}_n^k = \mathbf{u}_n^k \hat{\mathbf{s}}_n^k$  спинного оператора на направление поля  $\mathbf{h}_n^k$ ;  $s$  – собственное значение спинного оператора; статистическая сумма на

$$\text{атом} \quad z(X) = \text{sh} \left[ \left( 1 + (2s)^{-1} \right) X \right] / \text{sh} \left[ (2s)^{-1} X \right]; \quad X = \frac{1}{k_B T} \sqrt{(hs)^2 + O^2 s^2} =$$

$$= \sqrt{\left[ (2a/a_3) h_m y + 2\mu H_0 \cos \vartheta \right]^2 + s^2 O^2} / k_B T; \text{ соответствующие средние } Q_0,$$

$\sigma$  для структурной подсистемы определяются выражениями

$$Q_0 = \langle Q_n \rangle_{\text{dso}} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\text{dso}}(Q_n) Q_n dQ_n, \quad \rho_{\text{dso}}(Q_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp \left[ -\frac{(Q_n - Q_0)^2}{2\sigma} \right] \quad \text{и}$$

$$\sigma = \langle (Q_n - Q_0)^2 \rangle_{\text{dso}} [12, 23]; \quad a = NJ_{00}s^2 = (3/2)s^2 a_3 T_0 / s(s+1), \quad a_2 = N_0 k_B = 2(1-x)a_3,$$

$$a_3 = Nk_B.$$

Переменные  $y$ ,  $Q_0$  рассматриваются как независимые параметры магнитного и структурного порядков и подобно дисперсии  $\sigma$  находятся из уравнений  $\partial\Omega/\partial Q_0 = 0$ ,  $\partial\Omega/\partial y = 0$  и  $\partial\Omega/\partial\sigma = 0$ . Первые два уравнения имеют вид

$$\partial\Omega_S / \partial Q_0 + \partial\Omega_{Q\text{dso}} / \partial Q_0 = 0, \quad (4)$$

$$y = B_s(X) \frac{(2a/a_3) h_m y + 2\mu H_0 \cos \vartheta}{\sqrt{\left[ (2a/a_3) h_m y + 2\mu H_0 \cos \vartheta \right]^2 + s^2 O^2}}. \quad (5)$$

Здесь функция Бриллюэна

$$B_s(X) = \left( \frac{1}{2s+1} \right) \coth \frac{1}{2s+1} X - \left( \frac{1}{2s} \right) \coth \frac{1}{2s} X, \quad (6)$$

$$h_m = NJ_{00} \left( J(q_a) / J_{00} - \Delta J(q_a) \cos \vartheta^2 / J_{00} \right) s^2 / a, \quad (7)$$

где

$$J(q_a) = \sum_{\Delta \mathbf{R}} J(|\Delta \mathbf{R}|) \cos(\mathbf{q} \Delta \mathbf{R}) \approx J_0 + J_1 \cos(\Psi) + J_2 \cos(2\Psi), \quad (8)$$

$$\Delta J(q_a) = J(q_a) - J(0).$$

Связь между спиновой и упруго-структурной подсистемами в уравнениях (4), (5) возникает при  $h_m \equiv h_m(e_1, Q_0^2)$ , что является следствием определенной зависимости фурье-компонент обменных интегралов  $J_0(Q_0^2, e_1)$ ,  $J_1(Q_0^2, e_1)$ ,  $J_2(Q_0^2, e_1)$  в (8) от объемных деформаций решетки  $e_1$ , параметров структурного порядка  $Q_0^2$  и их комбинаций  $Q_0^2 e_1$ . В рассматриваемом случае для  $h_m \equiv h_m(e_1, Q_0^2)$  зависимости  $J(q_a) \equiv J(q_a, Q_0^2, e_1)$ ,  $\Delta J(q_a) \equiv \Delta J(q_a, Q_0^2, e_1)$  определяются формулами

$$\frac{J(q_a)}{J_{00}} = \left[ r_{\text{AF}} + Q_0^2 (\lambda_{\text{AF}} + \lambda_{1\text{AF}} e_1) 2 + \lambda_{1h} e_1 2 + 2\lambda Q_0^4 \right], \quad (9a)$$

$$\frac{\Delta J(q_a)}{J_{00}} = \left[ 1 + 2Q_0^2 (\lambda_{20} + \lambda_{21}e_1) \right] 2z (\cos \Psi - 1) (2\delta(Q_0) - \cos \Psi - 1), \quad (96)$$

где  $z = J_{20} / J_{00}$ ;  $J_{00} = J_0(Q_0 = 0, e_1 = 0) = (2/3)T_0 K_B / s(s+1)$ ;  $J_{20} = J_2(Q_0 = 0, e_1 = 0)$ ;  $\lambda_{AF} = \lambda_{00} + z\lambda_{20} [4\delta(Q_0)\cos\Psi - 2\cos^2\Psi + 1]$ ;  $\lambda_{1AF} = \lambda_{01} + z\lambda_{21} [4\delta(Q_0)\cos\Psi - 2\cos^2\Psi + 1]$ ;  $r_{AF} = 1 + z [4\delta(Q_0)\cos\Psi - 2\cos^2\Psi + 1]$ ;

$$\delta(Q_0) = 1 - AQ_0^2 + BQ_0^4. \quad (10)$$

В формулах (7)–(10)  $\Psi = q_a c_{\text{hex}} / 2$ ,  $2\Psi = q_a c_{\text{hex}}$  – параметры геликоидальной структуры, описываемой волновым вектором  $\mathbf{q} = [0, 0, q_a]$ ;  $\vartheta$  – угол между направлениями поля  $\mathbf{h}_n^k$  и внешнего поля  $\mathbf{H}_0$ ;  $k_B$  – постоянная Больцмана. Величина  $\delta(Q_0) = J_1(Q_0, e_1) / 4|J_2(Q_0, e_1)|$  совпадает с экстремумом функции  $J(q_a)$ , определяемым из уравнения  $\partial J(\Psi) / \partial \Psi = 0$ . Решение этого уравнения выражается формулой  $\cos \Psi = J_1(Q_0, e_1) / 4|J_2(Q_0, e_1)| = \delta(Q_0) \equiv \delta < 1$  и при  $J_1(Q_0, e_1) > 0$ ,  $J_2(Q_0, e_1) < 0$  соответствует геликоидальной структуре НМ. Величина  $J(q)$  для этого случая имеет более высокое значение, чем величина  $J(0)$ , соответствующая конкурирующему решению ( $\Psi = 0$ ).

Выражение (10) подразумевает, что неколлинеарные состояния могут быть реализованы только в ромбической фазе; коэффициенты  $A, B$  определяют в конечном итоге величину  $\Psi(q_a)$ .

Решения уравнений (4), (5) для каждого из набора аналитических выражений величин  $\cos \Psi$ ,  $\cos \vartheta$ ,  $e_1$ ,  $e_2$ ,  $\sigma$  полученных из решений уравнений  $\partial J(\Psi) / \partial \Psi = 0$ ,  $\partial \Omega / \partial \vartheta = 0$ ,  $\partial \Omega / \partial e_1 = 0$ ,  $\partial \Omega / \partial e_2 = 0$ ,  $\partial \Omega / \partial \sigma = 0$ , определяют температурные, полевые зависимости параметров порядка  $y(T, \mu_0 H_0)$  и  $Q_0(T, \mu_0 H_0)$  при постоянной индукции магнитного поля  $B = \mu_0 H_0$  или постоянной величине температуры  $T$ . На основе этих зависимостей определяются экспериментально измеряемые величины, такие как температурные, полевые зависимости намагниченности  $M(T, \mu_0 H)$  и характерные температурные зависимости обратной РМ-восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  в поле  $\mu_0 H \rightarrow 0$ :

$$M(T, \mu_0 H) = M_0(x) y(T, \mu_0 H_0) \cos \vartheta(T, \mu_0 H_0), \quad (11)$$

$$\chi^{-1}(T) = \frac{a_3 O(x) - 2aB_s(y=0, Q_0, T) h_m(Q_0, y=0, T)}{2aB_s(y=0, Q_0, T)}. \quad (12)$$

Здесь  $M_0(x)$  – намагниченность насыщения в модели локализованных спинов Mn, для образца с заданным числом  $x$  и спином  $s$  определяется из выражения

$$M_0[emu / g] = (1-x)2s\mu_B / A(x) = 1.116906 \cdot s \cdot 10000 \cdot (1-x) / A(x), \quad (13)$$

где  $A(x)$  – атомный вес на формульную единицу.

Как видно из уравнения (5), при  $O > 0$  величина  $y < 1$  даже при  $T = 0$  и  $M(0) < M_0(x)$ , что позволяет описывать наблюдаемые изменения намагниченности насыщения в гексагональном и ромбическом состояниях. При этом в зависимости от соотношений между величиной  $O$  и величинами  $\lambda_{AF}$ ,  $r_{AF}$ , ответственными за магнитоструктурное взаимодействие и температуру Нееля (Кюри), параметры магнитного порядка в гексагональном  $y_{hex}$  и ромбическом  $y_{orth}$  состояниях при  $T = 0$  могут отличаться не только от 1, но и друг от друга. Этого нельзя было добиться при  $O = 0$ , поскольку согласно уравнению (5) при  $T \rightarrow 0$  для любого состояния  $y = B_s(X(Q_0, y)) = 1$ .

При этом условия существования НМ-структуры при  $H_0 = 0$  и  $H_0 > 0$  имеют вид соответственно

$$\cos \Psi = \begin{cases} \delta(Q_0) & \text{при } |\delta(Q_0)| < 1, \\ 1 & \text{в противном случае.} \end{cases} \quad (14)$$

$$\cos \vartheta = \begin{cases} \frac{2H_0\mu_B}{(J(q_a) - J(0))y} & \text{при } |\delta(Q_0)| < 1, \\ \frac{2H_0\mu_B}{(J(q_a) - J(0))y} & \text{при } \left| \frac{2H_0\mu_B}{(J(q_a) - J(0))y} \right| < 1, \\ 1 & \text{в противном случае.} \end{cases} \quad (15)$$

В заключение этого подраздела отметим важную особенность рассматриваемой модели. Качественные изменения магнитоструктурных свойств при переходе от пниктидов  $Mn_{1-x}A_xAs$  ( $A$  – Co, Fe, Cr, Ni) к германидам  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$  и  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$  описываются в настоящей модели путем изменения знака двух коэффициентов –  $\lambda_{00}$  и  $L_2$ , отвечающих за характер взаимосвязи соответственно спиновой и структурной подсистем, а также структурной и упругой подсистем при незначительных изменениях по величине остальных коэффициентов (таблица). Все коэффициенты термодинамического потенциала могут быть определены из сопоставления экспериментальных и теоретических результатов.

#### 4. Спонтанные и индуцированные переходы в MnAs

Сравнение экспериментальных (см. рис. 1,а) и теоретических (рис. 10) температурных зависимостей магнитных характеристик демонстрирует адекватность исходных предпосылок модели. Совмещение температурных зависимостей, параметра структурного порядка  $Q_0(T)$  и упругих объемных деформаций  $\epsilon_1(T)$  (рис. 10,в) с зависимостями  $\chi(T)^{-1}$  и  $M(T)$  показывает взаимосвязь между характерными особенностями последних (рис. 10,а) и

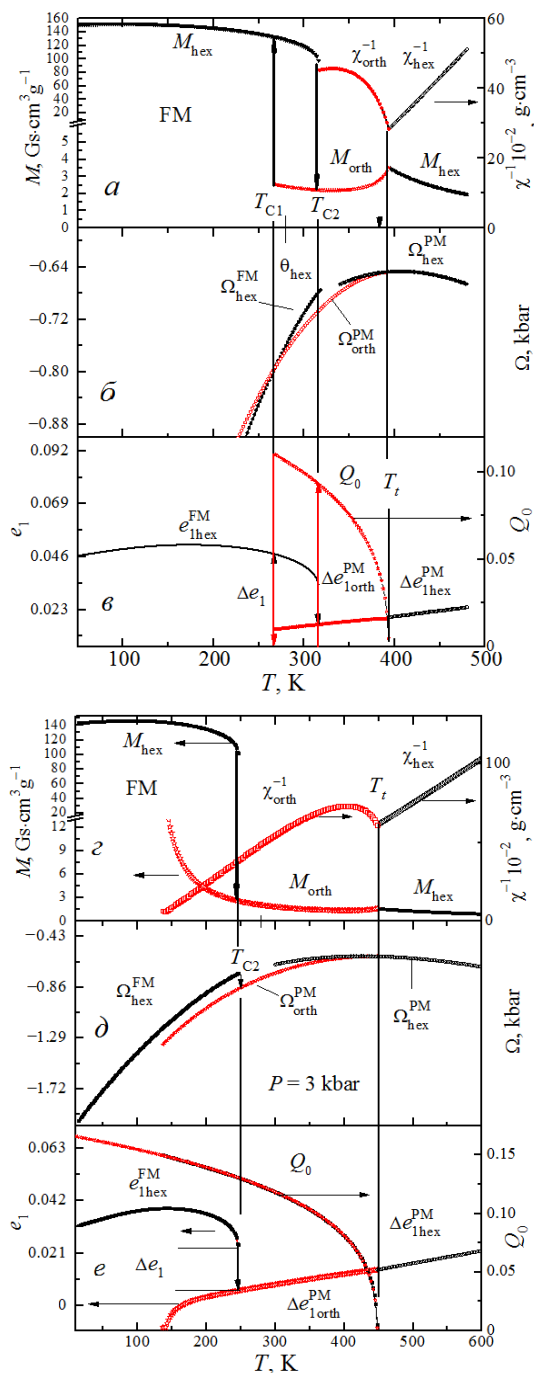
Таблица

**Изменение основных коэффициентов термодинамического потенциала  
при описании магнитоструктурных свойств исследуемых сплавов**

$x$	$\nu_0$ , kbar	$(2s\mu_{\text{B}}\text{O})/k_{\text{B}}$ , K	$\lambda_{00}$	$\lambda_{20}$	$\lambda_{01}$	$\lambda_{21}$	$L_3$	$L_2$	$T_0$ , K	$A$	$B$	$M_0$ , emu/g	$a_2$	$a_3$	$s$	$\lambda_{1h}$
													kbar			
MnAs																
–	228.3	507.5	–60	22	–669.51	–650	2	–3.672	65.5	8.5	0	172	0.002	0.004	2	40
MnAs <sub>1–x</sub> Co <sub>x</sub> NiGe																
0.05	47.56	282.5	1	34.5	129	–190	7.0	4.59	46	6.2	57	85.12	0.00177	0.00337	3/2	0
0.1	43.62	382.5		22					50	6.2	70	80.56	0.00178	0.00321		
0.15	37.137	477.5	10.7	–1.76			19		68.	5.252	20	76	0.0018	0.00306		
0.2	36.961	493.75	9.9				18		68.5	5.2	0	71.45	0.0018	0.00289		
0.3	35.844	500	11.7				19		64	8.2		62.6	0.00182	0.00255		
0.4	35.844	510	5.0						64	7.2		53.4	0.00185	0.00222		

*Примечание.* Величины  $M_0(x)$  рассчитаны по формуле (13); величины  $a_2$ ,  $a_3$  вычислены на основе значений рентгеновской плотности  $\rho(x)$ .

возникновением парамагнитного структурного перехода  $\text{hex}(P_{63}/mmc)$ – $\text{orth}(P_{nma})$  при температуре  $T_t$ . Энергетическая стабилизация этих особенностей обусловлена изменением соотношений между термодинамическими потенциалами соответствующих состояний  $\Omega_{\text{hex,orth}}^{\text{FM,PM}}$  при изменении температуры (рис. 10,б).

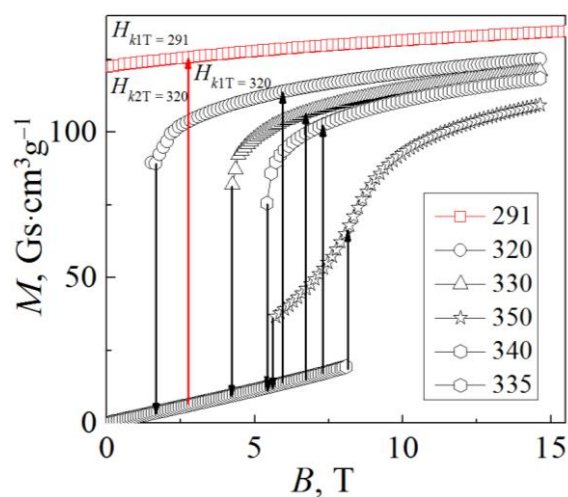


**Рис. 10.** Теоретические температурные зависимости магнитоструктурных характеристик MnAs при атмосферном давлении (а, б, в) и  $P = 3$  kbar (г, д, е),  $B = 1$  Т

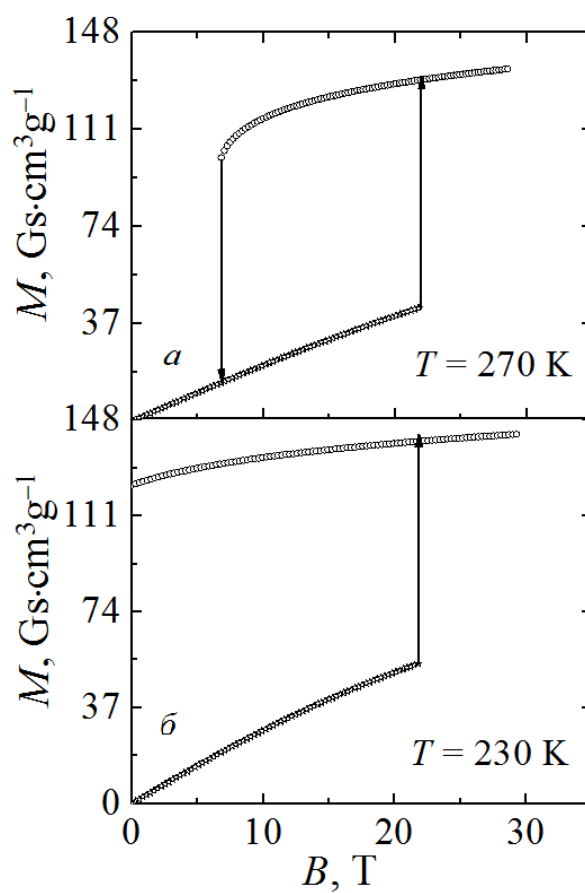
При  $P = 0$  понижение температуры приводит к энергетическому выигрышу гексагональной FM-фазы по сравнению с ромбической PM-фазой (при  $T \leq T_{C1}$   $\Omega_{\text{hex}}^{\text{FM}} \leq \Omega_{\text{orth}}^{\text{PM}}$ , рис. 10,б), что позволяет допустить спонтанное возникновение гексагональной FM-фазы в области температурного гистерезиса  $T_{C1} \leq T < T_{C2}$ . При этом в полном соответствии с экспериментальными данными [1,26] стабилизация гексагонального FM-порядка (рис. 10,а) сопровождается сильной объемной деформацией элементарной ячейки  $e_1$  и исчезновением параметра структурного порядка  $Q_0$  (рис. 10,в). Экспериментальный скачок объема при высокоспиновых переходах  $\text{PM}(\text{orth}) \leftrightarrow \text{FM}(\text{hex})$  достигает 1.8%. Согласно проведенным расчетам при давлении  $P = 3$  kbar, спонтанный переход в высокоспиновую FM-фазу не происходит, поскольку при  $T < T_t$ , как и при  $P = 0$ , температура лабильности гексагональной PM-фазы отсутствует, а термодинамический потенциал гексагональной FM-фазы всегда выше, чем у ромбической низкоспиновой PM-фазы:  $\Omega_{\text{orth}}^{\text{PM}} \leq \Omega_{\text{hex}}^{\text{FM}}$  (рис. 10,е).

Как следствие этого, возникновение зародышей FM(hex)-фазы при всех прочих блокировках усложняется. Тем не менее, поскольку температура лабильности FM(hex)-фазы  $T_{C2} > 0$ , реализация FM(hex)-фазы, обладающей высокоспиновой намагниченностью  $M_{\text{hex}}$  (рис. 10,а,з), возможна. Переход в эту фазу можно осуществить при наложении магнитного поля. Причем при  $T > T_{C2}$  наложение магнитного поля может, как и при атмосферном давлении (рис. 11), привести к обратимому индуцированному переходу 1-го рода (рис. 12,а); при  $T < T_{C2}$  индуцированный переход будет необратимый (рис. 12,б), когда после снижения поля до 0 и последующем перемагничивании образец сохраняется в FM(hex)-фазе.

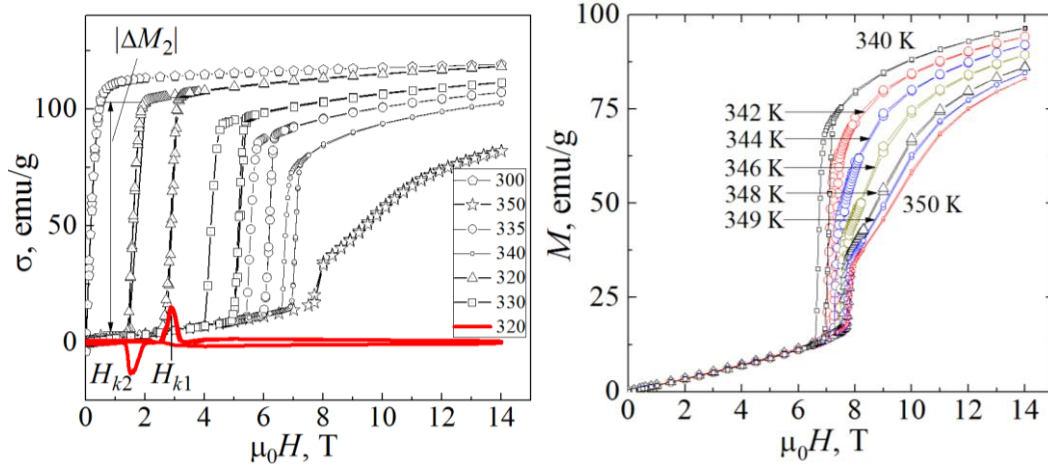
Сравнение теоретических  $M(H)$  (рис. 11) с экспериментальными  $\sigma(H)$  (рис. 13) полевыми зависимостями намагниченности показывает удовлетворительное качественное согласие. Среди кривых на этих рисунках особый интерес представляют указанные зависимости при  $T = 350$  К. Здесь (в отличие от данных зависимостей при менее высоких температурах) скачкообразное изменение намагниченности, сопровождающееся полевым гистерезисом, происходит вдали от выхода этих зависимостей на насыщение при данной температуре. Физика наблюдаемого процесса, постепенное приближение к которому демонстрируют экспериментальные кривые  $\sigma(H)$  на рис. 14, может быть понята из совмещения экспериментальной и теоретических зависимостей полного набора магнитоструктурных характеристик, рассчитанных для  $T = 350$  К (рис. 15). Совмещенные зависимости экспериментальной  $\sigma(H)$  и теоретической  $M(H)$  зависимостей намагниченности и параметра структурного порядка  $Q_0(H)$  (рис. 15) вскрывают смысл этой особенности, наблюдаемой вблизи  $T \approx 350$  К.



**Рис. 11.** Необратимый ( $T = 291$  K) и обратимые индуцированные переходы 1-го рода PM(orth)–FM(hex), рассчитанные для MnAs при  $P = 0$

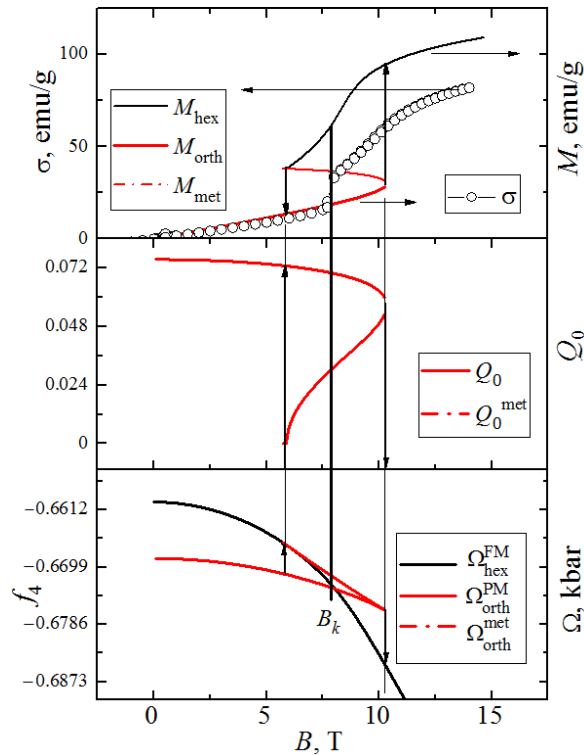


**Рис. 12.** Обратимый (а) и необратимый (б) индуцированные переходы 1-го рода PM(orth)–FM(hex), рассчитанные для MnAs при  $P = 3$  kbar



**Рис. 13.** Простое намагничивание ( $T = 300$  K) и обратимые индуцированные переходы 1-го рода при изотермическом изменении магнитного поля в MnAs при атмосферном давлении [13]. Положение пика величин  $\sigma'_H \uparrow(H) = \partial\sigma \uparrow / \partial H$ ,  $\sigma'_H \downarrow(H) = \partial\sigma \downarrow / \partial H$  на оси  $\mu_0 H$  определяют значения 1-го  $H_{k1}$  и 2-го  $H_{k2}$  критических полей соответственно для  $T = 320$  K;  $\uparrow, \downarrow$  – увеличение/уменьшение поля

**Рис. 14.** Возникновение особенности индуцированных переходов в MnAs при плавном увеличении температуры от 340 до 350 K [28]



**Рис. 15.** Совмещенные экспериментальные (символы) и теоретические (линии) полевые зависимости магнитоструктурных характеристик MnAs при  $T = 350$  K. Стрелки  $\uparrow, \downarrow$  отмечают поля лабильности соответственно гексагональной FM (слева) и ромбической РМ (справа) фаз; штрих-пунктирные линии соответствуют максимуму  $\Omega_{\text{orth}}^{\text{PM}}(Q_0)$  в интервале соответствующих полей

Как видно из рис. 15, незначительное по величине скачкообразное изменение намагниченности при  $T = 350$  К в области  $B \approx 8$  Т сопровождается полноценным скачкообразным изменением параметра структурного порядка и может соответствовать индуцированному магнитоструктурному переходу 1-го рода из подмагнитенного ромбического в подмагнитенное гексагональное РМ-состояние. Критическое поле перехода  $B_k = \mu_0 H_k$  соответствует условию равенства термодинамических потенциалов соответствующих магнитоструктурных фаз  $\Omega_{\text{hex}}^{\text{FM}}(B_k) = \Omega_{\text{orth}}^{\text{PM}}(B_k)$ .

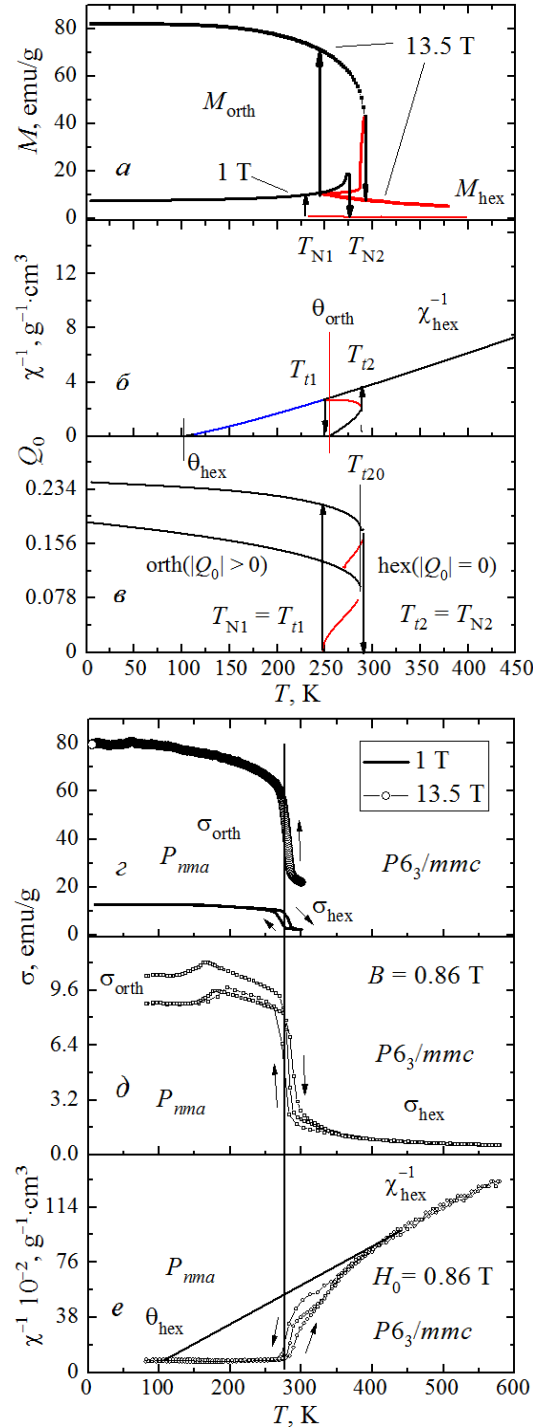
Следует отметить, что согласование экспериментальных и теоретическое результатов при описании свойств MnAs и пниктидов на его основе в рамках рассматриваемой модели связано с коррекцией величин и знаков небольшого числа коэффициентов:  $L_2 = -3.672 < 0$ ,  $L_3 = 2.0$ ,  $\lambda_{1h} = 40 > 0$ ,  $\lambda_{00} = -60 < 0$  (таблица). Величина и знаки первых двух  $L_i$  определяют характер и бариические свойства структурного перехода 2-го рода РМ( $P6_3/mmc$ )–РМ( $P_{nma}$ ) при  $\partial T_i / \partial P > 0$ . Знаки и величина коэффициентов  $\lambda_i$  определяют характер, бариические и магнитоструктурные свойства магнитоупорядоченных состояний (спонтанное и индуцированное магнитное упорядочение реализуется как магнитоструктурный переход 1-го рода РМ( $P_{nma}$ )  $\leftrightarrow$  FM( $P6_3/mmc$ ),  $\partial T_{C1,2} / \partial P < 0$ ).

## 5. Спонтанные и индуцированные переходы в $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$ ( $0.05 \leq x \leq 0.4$ )

В системах германидов  $\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{NiGe}$  ( $B = \text{Cr, Co}$ ) структурный переход РМ( $P6_3/mmc$ )–РМ( $P_{nma}$ ), как правило, 1-го рода, магнитоупорядоченная фаза представляет собой НМ-структуру с ромбической решеткой  $\text{orth}(P_{nma})$ , а давление дестабилизирует ромбическую фазу ( $\partial T_{i,2} / \partial P < 0$ ). В этом случае для приведения в соответствие теоретических результатов необходима определенная перенормировка коэффициентов термодинамического потенциала. Для исследуемого диапазона  $x$  вышеупомянутые коэффициенты приводятся к следующим значениям:  $L_2 = 4.59 > 0$ ,  $L_3 = 19$ ,  $\lambda_{1h} = 0$ ,  $\lambda_{00} = 11.70$  (таблица).

### 5.1. Образцы с содержанием Со $0.05 \leq x \leq 0.1$

Закаленные образцы  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$  при  $0.05 \leq x \leq 0.1$  по своим магнитоструктурным характеристикам сходны с закаленными образцами  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ . В этих образцах магнитоструктурный переход 1-го рода РМ( $P6_3/mmc$ )–НМ( $P_{nma}$ ) в рамках предлагаемой модели рассматривается как результат совмещения структурного и магнитного переходов. Такое совмещение происходит за счет сильного взаимодействия спиновой и структурной подсистем, приводящего к сближению вплоть до слияния характерных температур, ответственных за магнитный  $T_N$  и структурный  $T_i$  порядки:  $67 < \lambda_{\text{AF}}^{\text{max}} \leq 99$  (таблица).



**Рис. 16.** Теоретические (а, б, в) и экспериментальные (г, д, е) температурные зависимости магнитоструктурных характеристик в образце  $\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{NiGe}$  в магнитных полях (до 13.5 Т) [12]. Штрих-пунктирные линии (б, в) соответствуют максимуму термодинамического потенциала; вертикальные стрелки справа/слева отмечают температуры лабильности ромбической  $T_{t2}$  (гексагональной  $T_{t1}$ ) фаз в поле с индукцией  $B = 1$  Т; штриховые линии (в) описывают решения уравнений (4), (5) для  $Q_0(T)$  при  $y(T) \equiv 0$ ;  $T_{t20}$  – соответствующая температура лабильности ромбической фазы;  $M_{\text{orth}}, M_{\text{hex}} (\sigma_{\text{orth}}, \sigma_{\text{hex}})$  – расчетные (экспериментальные) удельные намагниченности в ромбической и гексагональной фазах в поле с индукцией  $B = 1$  и 13.5 Т

Рис. 16 демонстрирует магнитоструктурные свойства этого диапазона на примере сопоставления теоретических и экспериментальных зависимостей магнитоструктурных характеристик для образца с  $x = 0.05$ .

Такое сопоставление, с одной стороны, дает представление о характере взаимосвязи магнитных и структурных свойств в германидах, а с другой – демонстрирует ее кардинальное отличие от таковой в пниктидах (см. рис. 10).

Легко понять, что аномальное поведение обратной восприимчивости обусловлено структурной составляющей магнитоструктурного перехода 1-го рода РМ(hex)–НМ(orth). При этом неравенство  $\theta_{\text{hex}} \ll \theta_{\text{orth}}$  свидетельствует о стабилизирующей роли ромбической симметрии кристаллической решетки в процессе возникновения гелимагнитного порядка. При увеличении напряженности магнитного поля гелимагнитный порядок в ромбической фазе НМ(orth) легко и изоструктурно трансформируется в FM(orth)-порядок. Этот процесс сопровождается значительным увеличением намагниченности и смещением ромбической FM-фазы в высокотемпературную область (рис. 16,а,з).

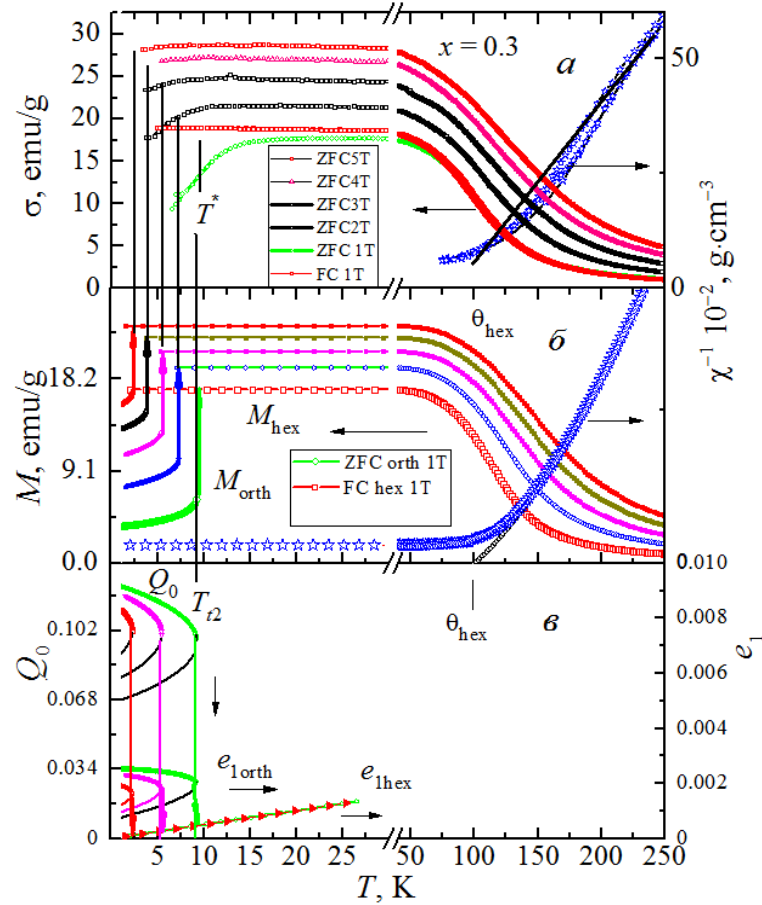
### 5.2. Образцы с содержанием Со $0.15 \leq x \leq 0.4$

Согласно экспериментальным данным по мере увеличения  $x$  в образцах системы  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$  температурные зависимости намагниченности  $\sigma(T)$  демонстрируют ряд особенностей. Во-первых, при понижении температуры до  $T_C$  реализуется изоструктурный переход 2-го рода РМ(hex)–FM(orth) (рис. 17,а) с почти двукратным уменьшением намагниченности насыщения в гексагональной ферромагнитной фазе [12]. Другая особенность зависимостей  $\sigma(T)$  проявляется при различных режимах изменения температуры. Нагрев образца после его охлаждения в режиме ZFC кардинально отличается от нагрева образца, охлажденного в режиме FC. К третьей особенности можно отнести необратимые индуцированные переходы, которые описываются полевыми зависимостями  $\sigma(B)$  при  $T = 5$  К на образцах, охлажденных до этой температуры в режиме ZFC (рис. 18,а).

Данные результаты укладываются в рамки модели. Исходим из того, что возрастание  $x$  приводит к уменьшению объема элементарной гексагональной ячейки [12], что равносильно воздействию химического давления. Это позволяет обоснованно уменьшать энергию межъячеечного взаимодействия  $v_0(x)$  в (3б) по мере возрастания  $x$ , что влечет за собой понижение температур парамагнитного структурного перехода  $T_{1,2}(x)$ . В случае, когда линия  $T_{1,2}(x)$  лежит значительно ниже линии  $T_N(x)$ , может произойти инвертирование переходов от магнитоструктурного РМ(hex)–НМ(orth) ( $T_{1,2} \approx T_N$ ) к изоструктурному РМ(hex)–FM(hex), поскольку с учетом условия (14), (15) в гексагональной фазе реализуется только FM-структура.

На рис. 17,б приведены теоретические зависимости магнитоструктурных характеристик для этого случая на примере  $x = 0.3$ . Из сопоставления данных зависимостей можно сделать следующий вывод. Переходы из слабомагнитного состояния в состояние с большей намагниченностью, возника-

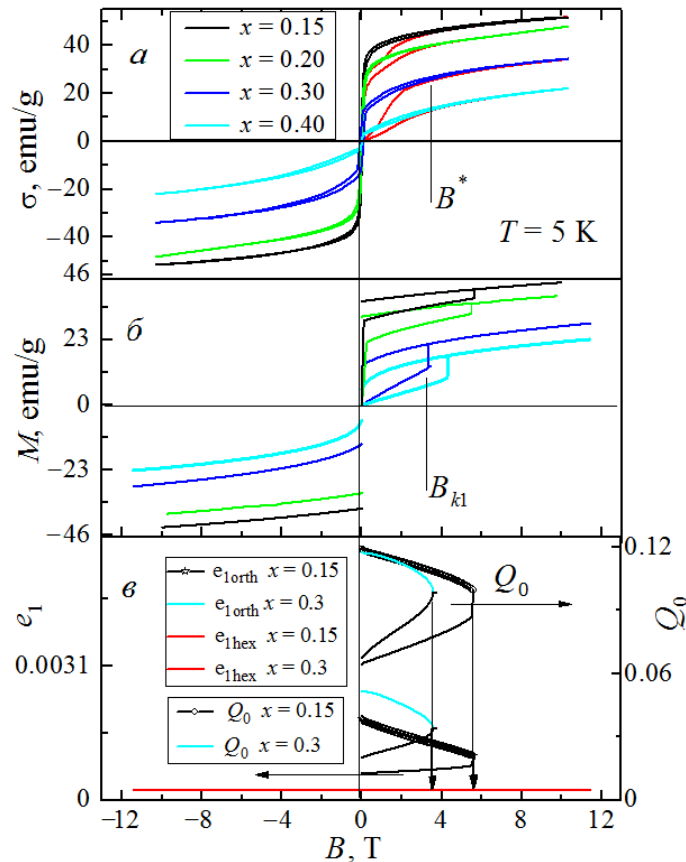
ющие при увеличении температуры (рис. 17) или индукции поля (рис. 18), можно интерпретировать как магнитоструктурные переходы 1-го рода из ромбического (гелимагнитного) в гексагональное (ферромагнитное) состояние:  $\text{NM}(\text{orth}) \rightarrow \text{FM}(\text{hex})$ . Эти переходы сопровождаются скачкообразным увеличением намагниченности  $M$ , исчезновением параметра структурного порядка  $Q_0$  и уменьшением относительного объема  $e_1$ .



**Рис. 17.** Экспериментальные (а) и теоретические (б, в) температурные зависимости магнитоструктурных характеристик  $\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{NiGe}$  при нагревании. Нижний индекс обратной восприимчивости  $\chi_B^{-1}$  – индукция  $B$ , Т; вертикальные стрелки отмечают температуры исчезновения (лабильности)  $T_{l2}$  метастабильного ромбического состояния, возникающего в режиме охлаждения образца при  $B = 0$  (ZFC)

Температуру лабильности  $T_{l2}$  в поле  $B$  и поле лабильности  $B_{k1}$  при температуре 5 К ромбического состояния можно сопоставить с соответствующими температурой  $T^*$  и полем  $B^*$ , экспериментально наблюдаемыми при размытых магнитоструктурных переходах. Температуры  $T = \theta_{\text{hex}}$  и в теории, и в эксперименте соответствуют температуре Кюри изоструктурных переходов 2-го рода  $\text{FM}(\text{hex})\text{--PM}(\text{hex})$  [12]. Что касается необратимости процессов увеличения намагниченности (сохранение FM-состояния при обратном понижении температуры (рис. 17) или магнитного поля (рис. 18)), то этот эф-

факт обусловлен отсутствием температурной  $T_{t1}$  и полевой  $B_{k2}$  границ лабильности для гексагонального FM-состояния. Данные величины соответствуют температуре (рис. 17,в) или полю (рис. 18,в), которые соотносятся с точкой пересечения штрих-пунктирных линий зависимостей  $Q_0(T)$  или  $Q_0(B)$  с соответствующими осями  $T$  или  $B$ .



**Рис. 18.** Экспериментальные (а) и теоретические (б, в) зависимости магнитных  $\sigma$  и  $M$ , структурных  $Q_0$  и упругих  $e_1$  характеристик от индукции магнитного поля  $B$  образцов системы  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$ . Штрих-пунктирные линии соответствуют максимуму термодинамического потенциала

Как видно из рис. 17 и 18, такие пересечения отсутствуют. Это означает, что переход в ромбическое состояние, который осуществляется в режиме ZFC для всех образцов с  $x \leq 0.15$ , должен происходить путем интенсивного разрастания объема структурных зародышей ромбической фазы. При  $T > T_{t1}$ , когда потенциальный барьер между структурными состояниями FM(hex) и НМ(orth) поддерживается структурно-упругими деформациями (рис. 17), для возникновения зародышей orth-фазы требуется, по крайней мере, чтобы соблюдалось условие  $Q(\text{orth}) \leq Q(\text{hex})$ . Согласно нашим расчетам температура  $T_{\text{equ}}$  данного энергетического неравенства более высокая при  $B = 0$ . Эти результаты являются предпосылкой для понимания эффектов использования режимов ZFC и FC.

### Заключение

В рамках модели локальной мягкой моды при использовании приближения смещенного гармонического осциллятора для структурной подсистемы и приближения среднего поля для спиновой подсистемы проведен анализ магнитоструктурных переходов в системах пниктидов на основе MnAs ( $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ ) и германидов на основе MnNiGe ( $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$ ,  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ ). Общей особенностью для них является присутствие структурного перехода типа смещения, сопровождающегося изменением симметрии кристаллической решетки от гексагональной ( $P6_3/mmc$ ) к ромбической ( $P_{nma}$ ).

Различие для этих систем выражается в несовместимости высокоспинового FM-состояния с ромбической симметрией  $P_{nma}$  в MnAs и ее поддержка в системах на основе MnNiGe. Учет в рамках модели подавления ромбической фазы FM-порядком в MnAs и стимулирование ею FM(HM)-порядка в системах на основе MnNiGe позволили адекватно описать особенности спонтанных и индуцированных магнитным полем магнитоструктурных переходов при высоких температурах (MnAs,  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$ ,  $x \leq 0.1$ ), а также скачкообразные изменения намагниченности насыщения при гелиевых температурах ( $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$ ,  $x \geq 0.15$ ).

Получено качественное согласие между температурными и полевыми зависимостями экспериментальных и теоретических магнитоструктурных характеристик в широком диапазоне температур  $4 \leq T \leq 600$  К и полей  $0.1 \leq B \leq 15$  Т.

1. N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, J.B. Goodenough, Phys. Rev. **177**, 942 (1969).
2. Э.А. Завадский, В.И. Вальков, Магнитные фазовые переходы, Наукова думка, Киев (1980).
3. И.М. Витебский, В.И. Каменев, Д.А. Яблонский, ФТТ **23**, 215 (1981).
4. В.И. Вальков, Э.А. Завадский, Б.М. Тодрис, С.К. Асадов, ФТТ **24**, 1531 (1982).
5. J.S. Niziol, A. Zieba, R. Zach, M. Baj, L. Dmowski, J. Magn. Magn. Mater. **38**, 205 (1983).
6. В.И. Вальков, В.И. Каменев, В.И. Митюк, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Т.Ю. Деликатная, ФТТ **59**, 266 (2017).
7. В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрис, А.В. Головчан, В.И. Митюк, ФТТ **60**, 1113 (2018).
8. И.Ф. Грибанов, В.В. Бурховецкий, В.И. Вальков, А.В. Головчан, В.Д. Запорожец, В.И. Каменев, Т.С. Сиваченко, ФТВД **30**, № 1, 83 (2020).
9. В.И. Вальков, А.В. Головчан, В.В. Коледов, В.И. Митюк, И.Ф. Грибанов, В.Д. Запорожец, Б.М. Тодрис, Т.С. Сиваченко, ФТВД **29**, № 3, 5 (2019).
10. E.K. Liu, H.G. Zhang, G.Z. Xu, X.M. Zhang, R.S. Ma, W.H. Wang, J.L. Chen, H.W. Zhang, G.H. Wu, L. Feng, X.X. Zhang, Appl. Phys. Lett. **102**, 122405 (2013).
11. В.И. Митюк, Г.С. Римский, К.И. Янушкевич, В.В. Коледов, А.В. Маширов, В.И. Вальков, А.В. Головчан, О.Е. Ковалев, ФТТ **63**, 2073 (2021).
12. В.И. Митюк, Г.С. Римский, В.В. Коледов, А.В. Маширов, В.И. Вальков, А.В. Головчан, О.Е. Ковалев, ФТТ **63**, 2082 (2021).
13. Э.А. Завадский, В.И. Вальков, Е.Г. Галкина, Б.М. Тодрис, В.И. Каменев, ДАН УССР № 12, 52 (1981).

14. В.И. Вальков, Е.Г. Галкина, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис, ФТТ **23**, 2209 (1981).
15. S. Haneda, N. Kazama, Y. Yamaguchi, H. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan **42**, 1201 (1977); **42**, 1212 (1977); **42**, 31 (1977).
16. А.П. Сиваченко, В.И. Митюк, В.И. Каменев, А.В. Головчан, В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, ФНТ **39**, 1350 (2013).
17. H.W. Leite Alves, Phys. Status Solidi **B246**, 558 (2009).
18. J. Łażewski, P. Piekarz, J. Tobola, B. Wiendlocha, P.T. Jochym, M. Sternik, K. Parlinski, Phys. Rev. Lett. **104**, 147205 (2010).
19. J. Łażewski, P. Piekarz, K. Parlinski, Phys. Rev. **B83**, 054108 (2011).
20. В.И. Вальков, А.В. Головчан, ФНТ **31**, 695 (2005).
21. J.T. Wang, D.S. Wang, Appl. Phys. Lett. **89**, 262504 (2006).
22. P.E. Markin, N.V. Mushnikov, N.V. Mushnikov, V.I. Khrabrov, M.A. Korotin, Phys. Met. Metallogr. **106**, 481 (2008),
23. Т. Мория, Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами, Мир, Москва (1988).
24. Р. Блинц, Б. Жеки, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки, Мир, Москва (1975).
25. М.Б. Смирнов, J. Hinka, ФТТ **42**, 2219 (2000).
26. A. Zieba, Y. Shapira, S. Foner, Phys. Lett. **A91**, 243 (1982).
27. V.A. Dinh, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, J. Phys. Soc. Japan **77**, 014705 (2008).
28. Yu.S. Koshkid'ko, E.T. Dilmieva, J. Cwik, K. Rogacki, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, V.I. Valkov, A.V. Golovchan, A.P. Sivachenko, S.N. Shevyrtalov, V.V. Rodionova, V. Sampath, J. Alloys Compd. **798**, 810 (2019).

V.I. Val'kov, B.M. Todris, A.V. Golovchan, V.I. Mityuk, A.V. Mashirov

# ANALYSIS OF SPONTANEOUS AND MAGNETIC FIELD INDUCED PHASE TRANSITIONS IN THE $Mn_{1-x}A_xAs$ ( $A - Fe, Co$ ) AND $Mn_{1-x}B_xNiGe$ ( $B - Cr, Co$ ) SYSTEMS. (GENERALIZED MAGNETOSTRUCTURAL APPROACH)

The analysis of magnetostructural transitions in the systems based on MnAs and MnNiGe has been carried out. A common feature of the systems is the presence of structurally symmetrical transition ( $P6_3/mmc$ )–( $P_{nma}$ ). Phenomenological description of experimental results is based on the soft mode concept for the structural transitions between a hexagonal crystal structure ( $P6_3/mmc$ ) and an orthorhombic one ( $P_{nma}$ ) and Heisenberg model for spin subsystem. A part of Heisenberg's Hamiltonian is internal orthogonal field affecting orthogonal spin component. Within the framework of molecular field approximation for a spin subsystem and approximation of displaced harmonic oscillator for a structural subsystem, it is found that a number of special features comparable to experimental results characteristic of spontaneous and magnetic field induced transitions can be realized with respect to relation of the orthogonal field and exchange structural contributions that describe the interaction of the spin subsystem and the structural one.

**Keywords:** spontaneous transitions, reversible/irreversible magnetic field induced transition, magnetostructural transition, soft mode, helimagnetism, ferromagnetism, paramagnetism

**Fig. 1.** Spontaneous magnetostructural transitions in the systems of MnAs (*a*) [1] and  $\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{NiGe}$  (*b*) [9] with temperature-dispersed magnetic and structural transitions

**Fig. 2.** Magnetization of  $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$  measured at different points of  $P$ – $T$ -diagram [13], associated with reversible (*a*, *b*) and irreversible (*c*) induced first-order transitions

**Fig. 3.** Combined  $P$ – $T$ -diagrams of MnAs (dashed lines) and  $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$  (solid lines) [13]

**Fig. 4.** Temperature dependence of the lattice parameters of  $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$  at spontaneous transitions [14]. Low-temperature (190 K) jumps of lattice parameters are related to magnetostructural transitions from the orthorhombic low-spin AFM-phase to hexagonal high-spin FM-phase

**Fig. 5.** Isothermal field dependences of magnetization for quenched samples of  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$  [16] (*a*) and  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$  [12] (*b*)

**Fig. 6.** Local optical displacements  $U_{nz}^{\text{Ni1}}$  ( $U_{nz}^{\text{Ni2}}$ ),  $U_{nz}^{\text{Ge1}}$  ( $U_{nz}^{\text{Ge2}}$ ) of the Ni and Ge atoms, respectively, associated with the  $n$ -th hexagonal cell of MnNiGe of  $\text{Ni}_2\text{In}$  type (bold lines).  $\bullet$  – Mn,  $\bigcirc$ ,  $\bigcirc$  – atoms of Ge, Ni, respectively, associated with the  $n$ -th cell;  $\bullet$ ,  $\bigcirc$  – atoms of Ge, Ni, not belonging to the  $n$ -th cell; dashed lines separate basis segment of a rhombic cell of the  $\text{TiNiSi}$  type;  $U_{nz}^{\text{Mn1}}$  ( $U_{nz}^{\text{Mn2}}$ ) – non-local optical displacements of atoms of  $\text{Mn}_1(\text{Mn}_2)$  belonging to different cells; in MnAs, local displacements are determined by the atoms of As substituting Ni

**Fig. 7.** Pressure effect on the oscillation spectrum of the lattice of ferromagnetic MnAs with hexagonal crystal structure [18]

**Fig. 8.** Phonon spectrum of hexagonal ferromagnetic MnAs at varied magnetic moment of Mn [19]

**Fig. 9.** Structure distortion dependences of total energy and magnetic moment of Mn in MnAs at  $V = 33.72 \text{ \AA}$  (*a*) and  $V = 27.0 \text{ \AA}$  (*b*). NM – non-magnetic phase without exchange splitting [20]

**Fig. 10.** Theoretical temperature dependences of magnetostructural characteristics of MnAs under atmospheric pressure (*a*, *b*, *c*) and  $P = 3 \text{ kbar}$  (*d*, *e*, *f*),  $B = 1 \text{ T}$

**Fig. 11.** Irreversible ( $T = 291 \text{ K}$ ) and reversible first-order transitions PM(orth)–FM(hex) calculated for MnAs at  $P = 0$

**Fig. 12.** Reversible (*a*) and irreversible (*b*) induced first-order transitions PM(orth)–FM(hex) calculated for MnAs at  $P = 3 \text{ kbar}$

**Fig. 13.** Simple magnetization ( $T = 300 \text{ K}$ ) and reversible induced first-order transitions at isothermal variation of magnetic field in MnAs under atmospheric pressure [13]. Position of the peaks of  $\sigma'_H \uparrow(H) = \partial\sigma \uparrow / \partial H$ ,  $\sigma'_H \downarrow(H) = \partial\sigma \downarrow / \partial H$  at  $\mu_0 H$  axis determine the first and the second critical fields  $H_{k1}$  and  $H_{k2}$  respectively at  $T = 320 \text{ K}$ ;  $\uparrow$ ,  $\downarrow$  – field increase/decrease

**Fig. 14.** Appearance of singularity of induced transitions in MnAs under smooth temperature rise from 340 to 350 K [28]

**Fig. 15.** Combined experimental (symbols) and theoretical (lines) field dependences of magnetostructural characteristics of MnAs at  $T = 350 \text{ K}$ . Arrows  $\uparrow$ ,  $\downarrow$  mark the lability fields of hexagonal FM phase (left) and rhombic PM phase (right); dash-dotted lines are related to maximum  $\Omega_{\text{orth}}^{\text{PM}}(Q_0)$  within the range of the related fields

**Fig. 16.** Theoretical ( $a$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{e}$ ) and experimental ( $\alpha$ ,  $\partial$ ,  $e$ ) temperature dependences of magnetostructural characteristics in  $\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{NiGe}$  in magnetic field up to 13.5 T [12]. Dash-dotted lines ( $\bar{b}$ ,  $\bar{e}$ ) are related to the maximum of thermodynamic potential; left/right vertical arrows mark the lability temperatures of rhombic  $T_{l2}$  (hexagonal  $T_{l1}$ ) phase in the field of  $B = 1$  T; dashed lines ( $\bar{e}$ ) describe the solutions of equations (4), (5) for  $Q_0(T)$  at  $y(T) \equiv 0$ ;  $T_{l20}$  – the related lability temperature of the rhombic phase ромбической фазы;  $M_{\text{orth}}$ ,  $M_{\text{hex}}(\sigma_{\text{orth}}, \sigma_{\text{hex}})$  – calculated (experimental) specific magnetization in rhombic and hexagonal phase in the field of  $B = 1$  and 13.5 T

**Fig. 17.** Experimental ( $a$ ) and theoretical ( $\bar{b}$ ,  $\bar{e}$ ) temperature dependences of magnetostructural characteristics of  $\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{NiGe}$  in the course of heating. The lower index of inverse susceptibility  $\chi_B^{-1}$  is induction  $B$ , T; vertical arrows mark the temperatures of vanishing (lability)  $T_{l2}$  of metastable rhombic state that emerges in the cooling mode at  $B = 0$  (ZFC)

**Fig. 18.** Experimental ( $a$ ) and theoretical ( $\bar{b}$ ,  $\bar{e}$ ) magnetic field dependences of magnetic  $\sigma$  and  $M$ , structural  $Q_0$  and elastic  $e_1$  characteristics of  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$ . Dash-dotted lines are associated with the maximum of thermodynamic potential

PACS: 61.82.Bg, 64.60.Cn, 65.40.-b, 65.60.-a

С.В. Терехов

## РАЗМЫТЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА

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

Статья поступила в редакцию 21 января 2022 года

*В рамках простой термодинамической модели размытого фазового перехода (РФП) проведены расчеты температурных зависимостей теплоемкостей ряда металлов, углерода и карбидов, оксидных соединений и аморфных сплавов. Теоретические результаты адекватно описывают экспериментальные данные в области температур выше 50 К. Несоответствия между кривыми теплоемкостей модели размытого фазового перехода и теории Дебая, имеющие место в области температур до 50 К, объяснены упрощенным подходом в анализируемой модели. Установлена связь между температурой экстремального тепловыделения и температурой Дебая. Указано на возможность самоорганизации в фоновой подсистеме как дополнительного канала диссипации энергии.*

**Ключевые слова:** термодинамическая модель, размытый фазовый переход, теплоемкость, металлы, химические соединения, аморфные сплавы

### Введение

Размытые фазовые переходы протекают в течение промежутка изменения некоторой физической величины (температуры, времени и т.п.). В результате превращения исследуемый объект приобретает новое и относительно стабильное (ориентационное, структурное, агрегатное) состояние или как-то иначе подстраивается к изменившимся внешним условиям. В частности, при сверхбыстром охлаждении жидких чистых металлов или расплавов из  $l$  компонентов наблюдается их аморфизация (стеклование), т.е. фиксируется неупорядоченное расположение частиц в пространстве, характерное для жидкого состояния [1]. Сохранение структуры расплава связано с тем, что термодинамические характеристические функции не успевают за время охлаждения достигнуть минимального значения во всем объеме образца. Однако в некоторых локальных областях время установления термодинамического равновесия может быть значительно меньше указанного времени. Такая гипотеза позволяет представить метастабильный, а следовательно, неравновесный аморфный объект в виде совокупности локально-равновесных зон, к которым применимы

методы и модели равновесной термодинамики. Необходимо отметить, что при переходе от одной области к другой должны наблюдаться плавные изменения термодинамических величин, что будет свидетельствовать о слабой неравновесности системы в целом, т.е. рассматриваются ее малые отклонения от равновесия.

При стекловании ряд термодинамических величин (удельный объем, энтальпия, энтропия) линейно уменьшаются, а при достижении температуры стеклования прямые линии меняют угол наклона, т.е. испытывают излом [2]. Этот эффект связан со скачком коэффициента теплового расширения материала [3]. При нагревании обычные стекла размягчаются и переходят в расплав, а при его остывании вновь возвращаются в аморфное состояние. В отличие от них металлические стекла при повышении температуры кристаллизуются [4].

Температура  $T_Q$ , при которой происходит экстремальное выделение тепла, зависит от скорости охлаждения  $q$ : для чистых металлов она равна  $10^{11}$ – $10^{14}$  K/s [5], а для ряда сплавов составляет  $10^4$ – $10^6$  K/s. В настоящее время проводится поиск легко аморфизирующихся сплавов при скоростях охлаждения от 1 до  $10^3$  K/s ( $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Ti}_{10}$ ,  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ ,  $\text{Nd}_{70}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}$  и др. [6]). Например, сплав  $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}$  переходит в стеклообразное состояние при скорости  $q \sim 100$  K/s, при этом толщина образующегося аморфного слоя составляет 75 nm [1]. Для большинства металлических расплавов толщина аморфной ленты не превышает значения из интервала 10–20  $\mu\text{m}$  при скорости охлаждения  $10^5$ – $10^7$  K/s.

Одним из важных параметров аморфных металлических систем является температура стеклования. Экспериментально она определяется как температура, при которой зародыш новой фазы достигает критического размера или наблюдается излом на температурной прямой удельного объема. Другими словами, температура стеклования – это температура, ниже которой время релаксации термодинамической системы к равновесию неограниченно велико. Наиболее простым критерием склонности системы к аморфизации является отношение температуры стеклования к температуре плавления, которое для подавляющего числа металлических стекол лежит в интервале 0.45–0.65 [1, 7].

В работе [8] указано на возможность восстановления спектра фононных состояний из данных по теплоемкости  $C(T)$ . В этом случае понижение температуры не изменяет агрегатного состояния твердого тела, периодическое расположение частиц в пространстве практически остается неизменным. Их движение вблизи положений равновесия происходит с уменьшающейся амплитудой и изменяющейся частотой, что можно рассматривать как размытый фазовый переход мобильность–неподвижность в фононной среде. Другими словами, метастабильную подсистему атомных колебаний можно представить в виде двух сосуществующих фаз, состоящих из подвижных и «замороженных» фононов. Тогда теплоемкость твердого тела можно вычислить в рамках предложенной в [9] термодинамической модели РФП. В этой связи возникает вопрос об отношении температуры экстремума теплоты фазового перехода  $T_Q$  в фононной подсистеме к ее температуре Дебая  $T_D$ . Таким образом, можно предположить, что существование температуры  $T_Q$  не зависит от агрегатного, струк-

турного или другого состояния твердого тела, а задается характеристиками фононной подсистемы. Поэтому температурные зависимости теплоемкостей кристаллического и аморфного образцов должны совпадать при достаточно высоких температурах. Отметим, что под аморфным твердым телом понимается конденсированная среда с коэффициентом сдвиговой вязкости  $10^{13} - 10^{14} \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$  [4].

Свойства аморфных металлических сплавов формируются предысторией приготовления расплавов, физико-химическими характеристиками компонентов, особенностями диаграмм состояния и возникающим фазовым составом [10–12]. Поэтому при создании новых образцов техники и развитии современных технологий возникает потребность в создании простых моделей взаимосвязанных свойств материала, а также механизмов теплового разрушения и структурных превращений [13] при использовании термодинамического подхода.

Основными недостатками аморфных сплавов являются термическая и временная нестабильности. Для установления вида кривых устойчивости аморфного материала было проведено его исследование в приближении среднего поля [14,15]. Было установлено, что в области метастабильных фазовых состояний расположена «диффузионная» спинодаль: при отрицательных значениях эффективного коэффициента диффузии в некотором интервале изменения параметра порядка возможна самосборка структур под влиянием «восходящей» диффузии. Для нахождения вида кривой абсолютной неустойчивости были учтены взаимодействия трех и более локально-равновесных областей с различными фазовыми состояниями.

Важную роль при формировании аморфного материала играет его теплоемкость. Классическая модель теплоемкости твердого тела Дебая [4,16] и ее модификации [17–20] приводят к значительным расхождениям между экспериментальными и теоретическими данными в области температур, превышающих 200 К. С ростом температуры теория описывает выход кривой теплоемкости на предельную прямую закона Дюлонга–Пти  $C(T) = 3R$  ( $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ), а эксперимент демонстрирует увеличение теплоемкости [21] для ряда твердых тел. Поэтому в связи с термической нестабильностью металлического стекла возникает потребность в вычислении теплоемкости как чистых металлов, так и сплавов в простой модели аморфного материала [9] с двумя сосуществующими фазами.

Таким образом, основной целью данной работы является вычисление теплоемкости твердого тела, а также сравнение расчетных и экспериментальных данных по ее температурной зависимости в рамках простой модели РФП.

## 1. Теплоемкость чистого твердого тела в простой модели РФП

В термодинамике Гиббса для аналитического описания многочастичных систем используют метод характеристических функций состояния. Однако метастабильность аморфных тел указывает на их неэргодичность [22, с. 127], т.е. на неравновесность исследуемого образца и невозможность использовать методы статистической физики и равновесной термодинамики. Использование принципа локального равновесия И. Пригожина [23] позволяет представить аморфный материал в виде совокупности локально-равновесных зон с медлен-

ным изменением термодинамических характеристик при переходе от одной области к другой.

В работе [9] применение принципа Пригожина позволило описать неупорядоченную среду с отсутствием дальнего и наличием ближнего порядков в виде локально-равновесного сосуществования возникающей (кристаллической – 1) и исходной (аморфной – 2) фаз с объемными долями соответственно  $x_1 = x$  и  $x_2 = 1 - x$ . В предположении, что элементы фаз не взаимодействуют друг с другом, их химические потенциалы при температуре  $T$  и внешнем давлении  $P$  в момент времени  $t$  имеют вид

$$\mu_i(P, T, t) = \mu_{i0}(P, T, t) + k_B T \ln x_i(T, t), \quad (1)$$

где  $\mu_{i0}(P, T, t)$  – стандартные значения химических потенциалов для каждой из фаз,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Зависимость термодинамических величин от времени  $t$  подчеркивает факт, что исследуемая область находится в локально-равновесном состоянии, а их независимость от пространственной координаты указывает на изотропность среды.

Энергия Гиббса единицы объема системы

$$g = \sum_{i=1}^2 \mu_i x_i = \mu_{20} + \Delta\mu x + k_B T [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (2)$$

здесь  $\Delta\mu = \mu_{10} - \mu_{20}$ . Энтропия системы при фиксированном фазовом составе  $x$  задается формулой [24,25]:

$$\sigma_x = - \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_x = - \frac{\partial \mu_{20}}{\partial T} - \frac{\partial(\Delta\mu)}{\partial T} x - \frac{\partial \mu_{20}}{\partial T} - \frac{\partial(\Delta\mu)}{\partial T} x - k_B [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] = \sigma_1 + \sigma_2 x + \sigma_3, \quad (3)$$

где энтропии: чистой аморфной матрицы  $\sigma_1 = - \frac{\partial \mu_{20}}{\partial T}$ , различия фаз

$\sigma_2 = - \frac{\partial(\Delta\mu)}{\partial T}$  и их смешения  $\sigma_3 = -k_B [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$ . Тогда формула для теплоемкости системы

$$C = T \left( \frac{\partial \sigma_x}{\partial T} \right)_x = T \left( \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} \right)_x + T \left( \frac{\partial \sigma_2}{\partial T} \right)_x x = k_1 T + k_2 x \quad (4)$$

с коэффициентами  $k_1 = \left( \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} \right)_x$  и  $k_2 = T \left( \frac{\partial \sigma_2}{\partial T} \right)_x$  является разложением величины (4) в ряд Маклорена по температуре и фазовому составу с сохранением ли-

нейного члена ряда ввиду допущений, принятых в простой модели РФП [9]. Если считать коэффициенты  $k_1$  и  $k_2$  постоянными величинами, то после интегрирования их определений получим, что функции

$$\mu_{20}(P, T, t) = \mu_{20Q} + \sigma_{1Q}(T_Q - T) - 0.5k_1(T - T_Q)^2, \quad (5)$$

$$\Delta\mu = (\sigma_{2Q} - k_2)(T_Q - T) - k_2T \ln\left(\frac{T}{eT_Q}\right), \quad (6)$$

где параметры  $\mu_{20Q}$ ,  $\sigma_{1Q}$  и  $\sigma_{2Q}$  задают значения соответствующих величин при температуре  $T = T_Q$ .

Температурная кривая роста объемной доли новой фазы в [9] описывается соотношением

$$x(T) = \frac{1}{2}[1 - \text{th } \varphi(T, q)], \quad (7)$$

здесь аргумент  $\varphi(T, q) = \frac{\Delta\mu}{2k_B T} = a(q)\left[\frac{T_Q(q)}{T} - 1\right]$ , где  $a(q)$  – параметр модели,

зависящий от скорости нагрева образца  $q$ . Тепловыделение происходит со скоростью, определяемой из равенства

$$T \frac{\partial x(T)}{\partial T} = Tv(T) = 2a(q)x(1-x)\frac{T_Q(q)}{T}. \quad (8)$$

Согласно (7) при достижении температуры  $T_Q(q)$  объемная доля кристаллической фазы  $x = 0.5$ . Тогда согласно равенству (8) параметр

$$a(q) = 2T_Q(q)v_Q, \quad (9)$$

где  $v_Q = v(T_Q)$ . Для первоначальной оценки пригодности исследуемой простой модели РФП ограничимся приближением  $\varphi(T, q) \approx a(q)(T_Q(q) - T)/T$ .

На рис. 1 и 2 показаны температурные зависимости теплоемкостей металлов, вычисленных по формуле (4) и полученных экспериментально различными авторами. Параметры модели сведены в табл. 1. Как видно из рис. 1, температурные зависимости теплоемкостей металлов адекватно описываются в рамках простой модели РФП. В области температур выше 100 К зависимости, полученные по данным работы [26], демонстрируют линейное возрастание теплоемкостей алюминия и меди, в то время как кривые, построенные по данным работ [21, 27–30], приближаются к предельной прямой закона Дюлонга–Пти.

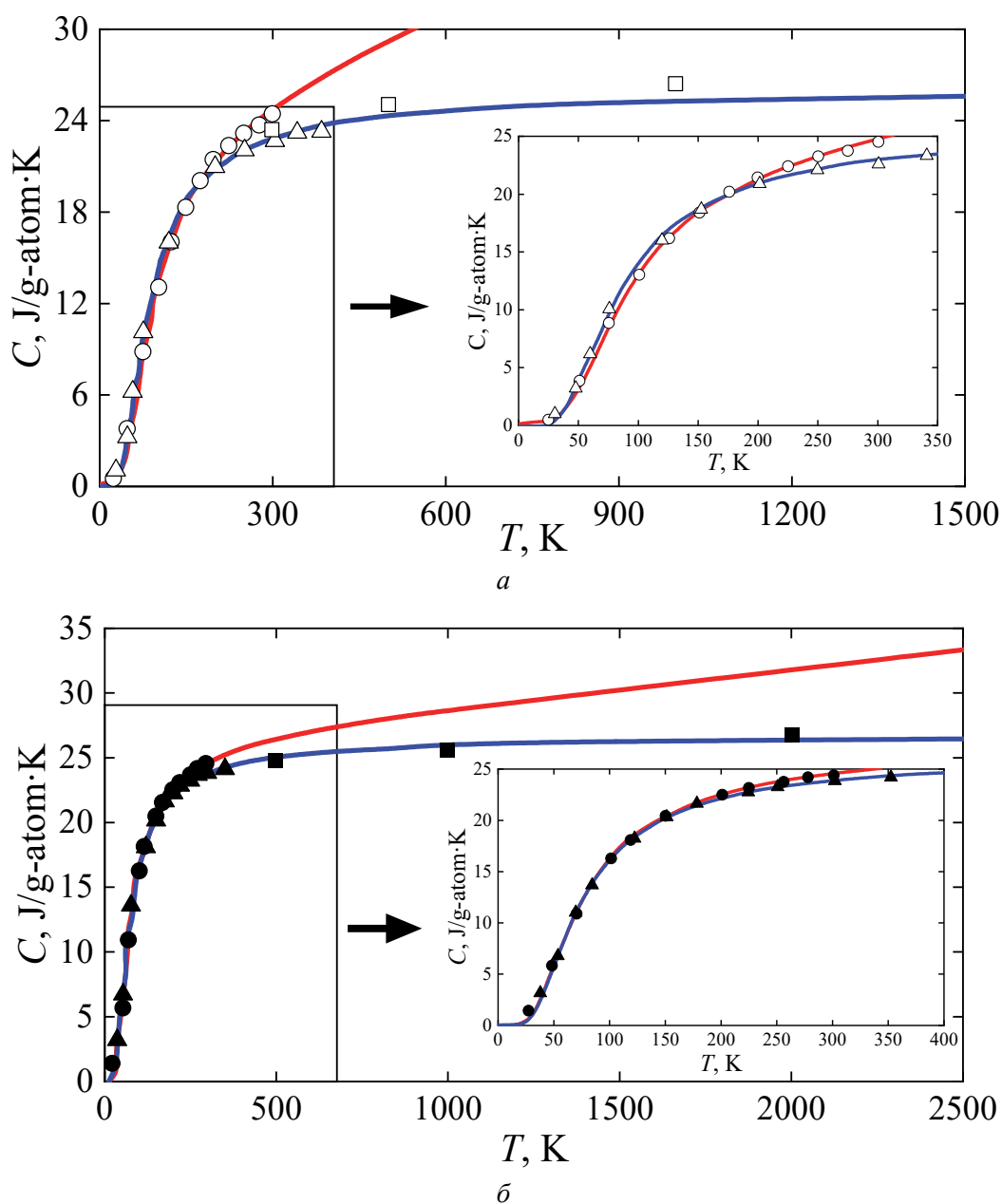
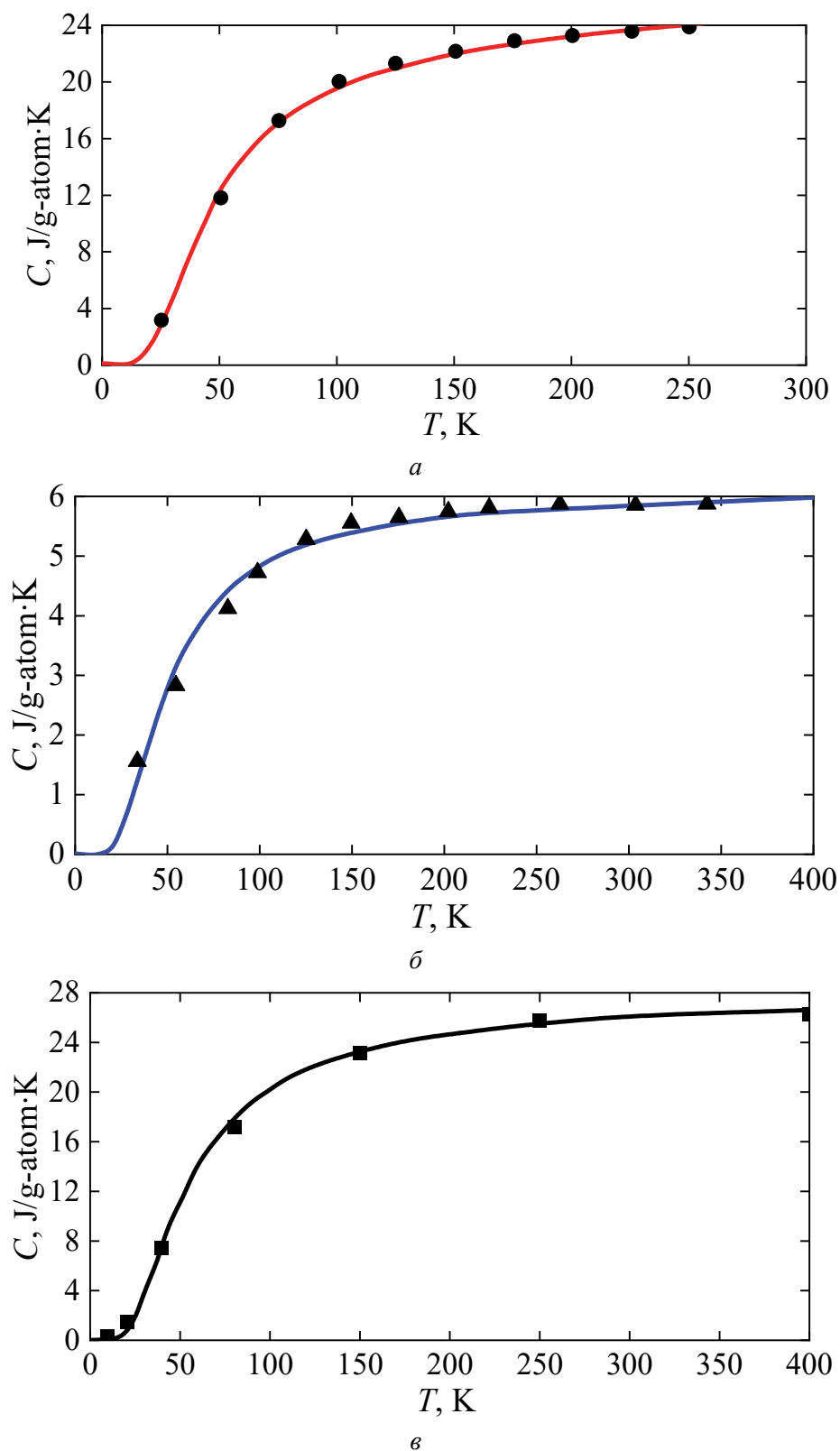


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкостей алюминия Al (а) и меди Cu (б), построенные по экспериментальным данным: ○ – [26–29], Δ – [29], □ – [21], ● – [26], ▲ – [29], ■ – [21]; сплошная кривая – теория (здесь и далее)



**Рис. 2.** Температурные зависимости теплоемкостей серебра Ag (*a*), золота Au (*б*) и платины Pt (*в*), построенные по экспериментальным данным: ● – [33]; ▲ – [29]; ■ – [35]

Это, возможно, связано с чистотой используемого металла, так как наличие примесей в металле оказывает существенное влияние на тепловые и другие свойства исследуемого образца [6]. Отметим, что совмещение кривых рис. 2 на одном графике показывает, что теплоемкости благородных металлов имеют достаточно близкие значения, т.е. их тепловое поведение одинаковое.

Таблица 1

Параметры модели для металлов

Металл	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2$	$a$	$T_Q$ , К	Экспериментальные данные	$T_D$ , К		$T_Q/T_D$
Ag	50	30.70	0.72	66	[25]	225	[30,31,35]	0.293
						230	[32]	0.287
Al	160	26.37	0.92	115	[26–28]	394	[30]	0.292
						375	[32]	0.307
						396	[33]	0.290
						418	[31]	0.275
						430.6	[35]	0.267
	0.3	31.60	0.78	115	[29]			
Au	0.4	29.90	0.96	62	[29]	170	[30,32]	0.365
						165	[31]	0.376
Cu	28	32.42	0.76	102	[26]	339	[35]	0.301
						340	[30,32]	0.300
						309	[33]	0.333
						315	[34]	0.324
	0.02	32.58	0.76	102	[29]			
Pt	2	36.20	0.64	82	[35]	235	[35]	0.252

## 2. Температурные зависимости теплоемкостей углерода и карбидов

Поскольку к углеродным нанотрубкам, пленкам, фуллеренам, тугоплавким сплавам и другим структурам на основе углерода проявляется повышенный интерес, вычислим температурные зависимости теплоемкостей углерода и его тугоплавких соединений – карбидов. Модель Дебая не применима к твердым телам с анизотропной структурой [13], а такой структурой обладает графит, который имеет выделенную ось, перпендикулярную графеновой плоскости. Наличие оси объясняется тем, что между атомами углерода в графене образуются более прочные связи, чем между частицами, расположенными в разных плоскостях.

Химическая реакция углерода с металлами или рядом неметаллов приводит к образованию карбидов. Они отличаются сверхвысокой прочностью, повышенными химической инертностью и коррозионной стойкостью. Их приме-

няют при изготовлении огнеупорных материалов, термоустойчивых деталей, режущего инструмента, абразивов, сварочных стержней и т.д. Изделие из карбидного материала с высокой твердостью обладает малой вероятностью разрушения при ударных воздействиях. Средняя температура плавления карбидов составляет 1500–2000°C, поэтому они выдерживают экстремальные тепловые режимы. Внешние электронные оболочки карбидов полностью заполнены, что снижает химическую активность тугоплавких соединений по отношению к солям, щелочам и кислотам, а это увеличивает срок эксплуатации деталей и механизмов. Карбиды устойчивы к истиранию и обладают способностью сохранять внешнюю форму продолжительный срок. Однако не все карбиды ведут себя описанным способом, существуют исключения, например, карбид золота – он взрывоопасен, даже при неосторожном пересыпании происходит мощное выделение внутренней энергии.

На рис. 3 приведены рассчитанные кривые теплоемкостей аллотропных модификаций углерода – графита и алмаза (*а*), а также ряда карбидов (*б*). Качественное и количественное совпадения теоретических и экспериментальных результатов указывают на применимость простой модели РФП для вычисления теплоемкостей термостойких тел (параметры модели приведены в табл. 2).

Таблица 2

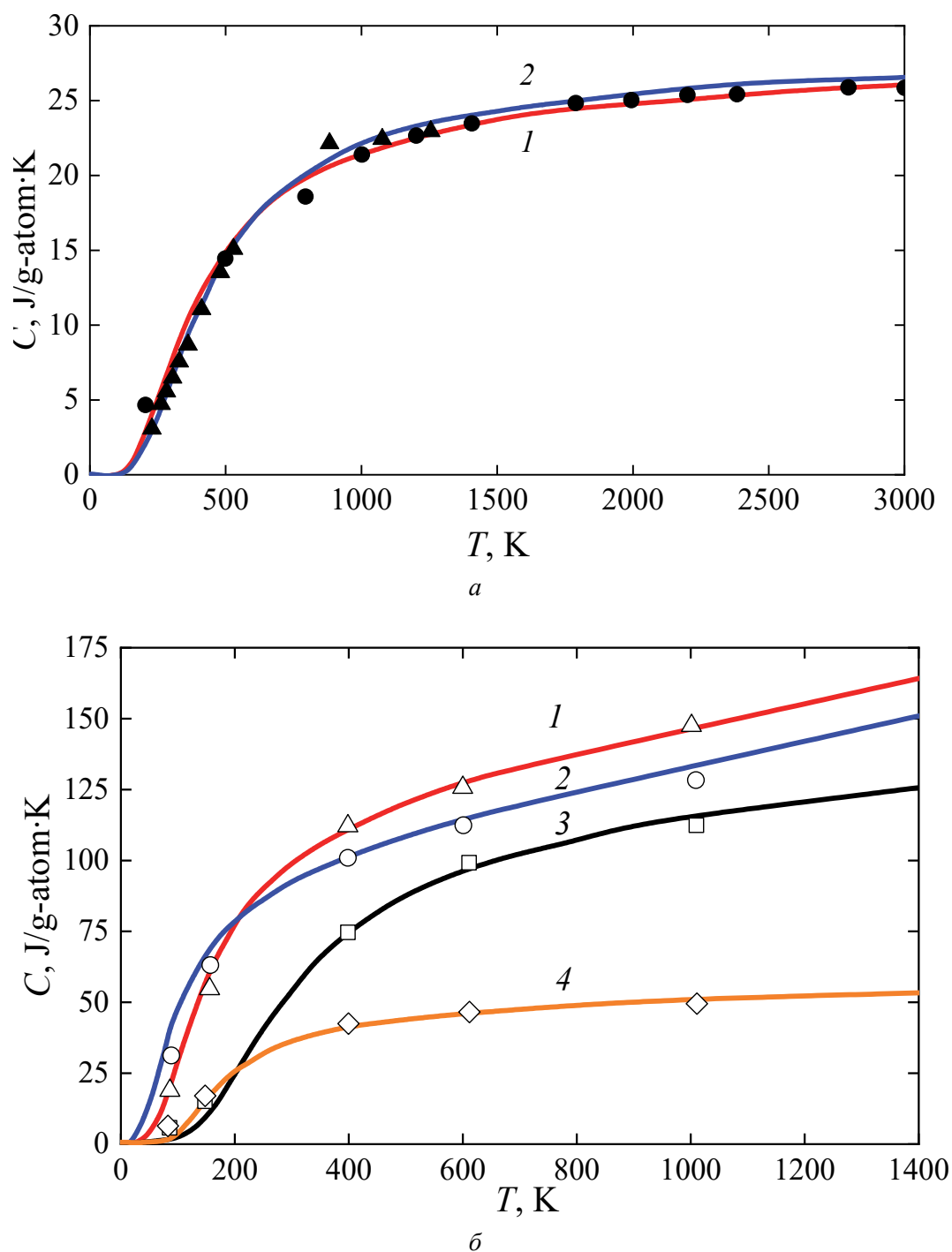
Параметры модели для графита, алмаза, карбидов и оксидов

Система	$k_1$	$k_2$	$a$	$T_Q$ , К	$T_D$ , К		$T_Q/T_D$
С, графит	0.00049	34.00	0.61	610	2247	[13,37]	0.271
алмаз	0.000008	36.3	0.64	660	1832	[36]	0.360
Mn <sub>3</sub> C	0.036	150.68	0.66	220	473.2	[13,37]	0.465
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	0.039	162.80	0.24	313	691.5		0.453
B <sub>4</sub> C	0.016	131.40	0.90	382	1359		0.281
TiC	0.006	51.12	1.19	209	841.8		0.248
MoO <sub>3</sub>	0.028	104.20	0.63	159	663.8		0.240
UO <sub>2</sub>	0.0085	108.32	0.54	198	644.8		0.307
ZrO <sub>2</sub>	0.0051	94.80	0.67	214	798.1		0.268
MgO	0.0033	59.21	0.78	219	850.7		0.257

Данные табл. 1 и 2 для металлов, углерода и карбидов показывают возможность оценки температуры экстремального тепловыделения  $T_Q$ , которая согласно полученным результатам связана с температурой Дебая  $T_D$  равенством

$$T_Q = (0.25...0.50)T_D. \quad (10)$$

В этой связи возникает необходимость проверки равенства (10) при вычислении теплоемкостей других твердых тел. С этой целью были рассчитаны теплоемкости некоторых оксидов (см. табл. 2 и рис. 4) и ряда аморфных сплавов.



**Рис. 3.** Температурные зависимости теплоемкостей: *a* – графита (кривая 1) и алмаза (2); *б* – карбидов  $Mn_3C$  (1),  $Cr_3C_2$  (2),  $B_4C$  (3),  $TiC$  (4). Кривые построены по экспериментальным данным: ● – [13]; ▲ – [36]; Δ, ○, □, ◇ – [13,37]

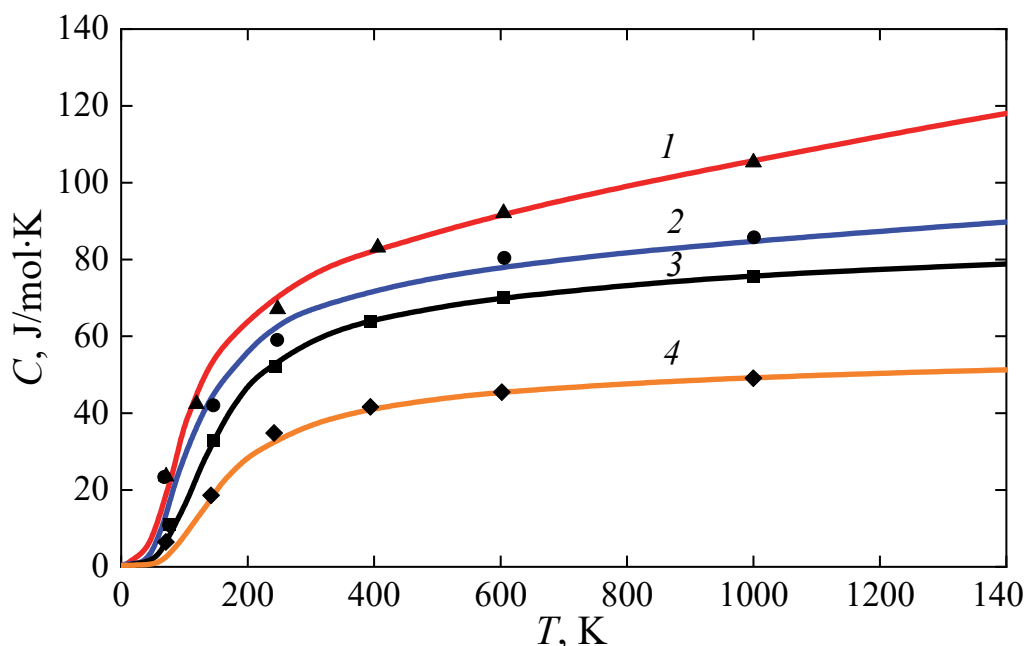


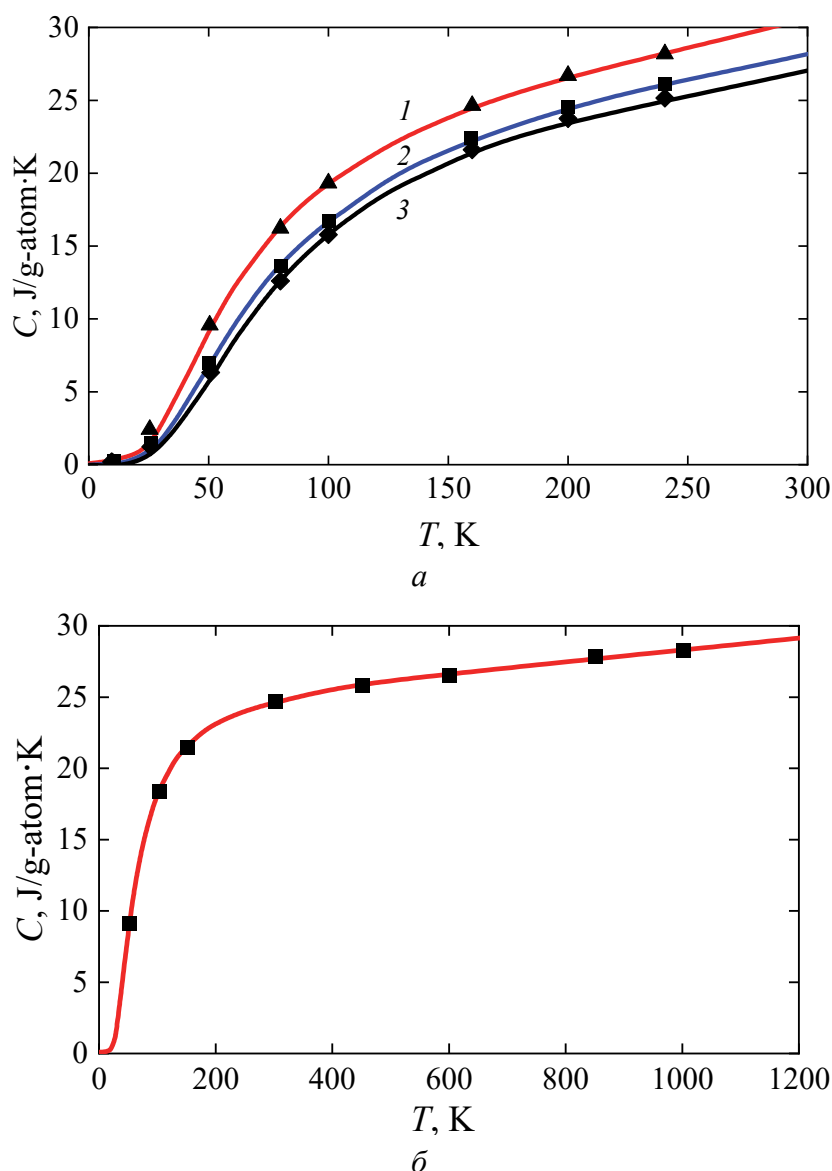
Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкостей оксидов MoO<sub>3</sub> (1), UO<sub>2</sub> (2), ZrO<sub>2</sub> (3), MgO (4), построенные по экспериментальным данным [13,37]

### 3. Теплоемкости аморфных сплавов

Уникальность сплавов с неупорядоченной структурой проявляется в:

- изотропности механических свойств, что является особенно ценным качеством для конструкционных материалов;
- повышенной твердости и прочности на разрыв, которые обеспечиваются отсутствием в аморфном сплаве дислокаций;
- почти нулевом значении коэффициента теплового расширения для некоторых сплавов системы металл–металлоид (например, сплавы железа с содержанием бора или фосфора ~ 17 mol%);
- высоком удельном электросопротивлении (например, сплавы железа с никелем) и низком коэффициенте электросопротивления;
- исключительной скорости намагничивания и низких потерях на перемагничивание, что обеспечивается отсутствием границ зерен и высоким электросопротивлением, гасящим вихревые токи (например, сплавы железа с бором и кремнием);
- высокой коррозионной стойкости (например, сплавы никеля с ниобием не растворяются даже в «царской водке» – растворе концентрированных азотной и соляной кислот);
- повышенной устойчивости против радиационного излучения, связанной с низким количеством возникающих дефектов.

Первый аморфный сплав серебра Ag с кремнием Si был описан в 1960 г. авторами работы [38]. В зависимости от предыстории аморфизации вещество может характеризоваться отсутствием или наличием ближнего порядка.



**Рис. 5.** Температурные зависимости теплоемкостей аморфных сплавов: *а* –  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$  (1),  $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$  (2),  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  (3); *б* –  $\text{Au}_{81.4}\text{Si}_{18.6}$ . Кривые построены по экспериментальным данным:  $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ ,  $\blacklozenge$  – [39];  $\bullet$  – [40]

Изобретение в 1968 г. метода спиннингования (сверхбыстрого охлаждения жидкого расплава на медном барабане) позволило получить ленты с ближним порядком в расположении частиц и начать промышленное производство металлических стекол. В настоящее время наибольший интерес вызывают свойства аморфных систем типов: «чистый металл», «металл–металл» и «металл–металлоид».

Исследования аморфных веществ (которые, в частности, обладают электрическими свойствами, аналогичными таковым у металлов, полупроводников и диэлектриков) привели к переоценке зонной теории твердых тел, опирающейся на периодичность и наличие дальнего порядка в расположении частиц [4]. Например, электронные и колебательные спектры возбуждений оценивают

по измерениям теплоемкостей в широком диапазоне температур [39]. Авторы статьи [39, с. 577] утверждают, что «... экспериментальные данные по низкотемпературной теплоемкости дают возможность проанализировать низкочастотный участок колебательного спектра, труднодоступный для методов неупругого рассеяния холодных нейтронов».

В работе [39] исследованы аморфные сплавы  $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$ ,  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  и  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ ; полученные результаты отображены на рис. 5,а (параметры для расчета теоретических кривых приведены в табл. 3). Авторами [40] изучена температурная зависимость теплоемкости аморфного сплава  $\text{Au}_{81.4}\text{Si}_{18.6}$ , которая совпадает с теоретической кривой (рис. 5,б), рассчитанной по формуле (4). Сходство и различие температурных зависимостей теплоемкостей аморфного и кристаллического состояний продемонстрированы на примере сплава  $\text{Ni}_2\text{B}$  [41] (рис. 6; параметры модели указаны в табл. 3). Из рис. 6 видно, что «расщепление» кривой теплоемкости происходит при температурах ниже 150 К. Данные табл. 3 также подтверждают справедливость соотношения (10).

Таблица 3

Параметры модели для аморфных сплавов

Система	$k_1$	$k_2$	$a$	$T_Q$ , К	$T_D$ , К	$T_Q/T_D$
$\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$	0.026	31.60	0.68	92	292	0.271
$\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$	0.018	38.30	0.40	157	337	0.360
$\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$	0.017	33.40	0.57	128	356	0.465
* $\text{Au}_{81.4}\text{Si}_{18.6}$	0.003	30.89	0.80	80	220	0.453
$\text{Ni}_2\text{B}$						
аморфный	0.0296	23.30	0.70	149	613	0.281
кристаллический	0.0138	38.00	0.399	253	605	0.248

\*В отличие от [39] параметры модели приведены в системе СИ (см. также рис. 5,б)

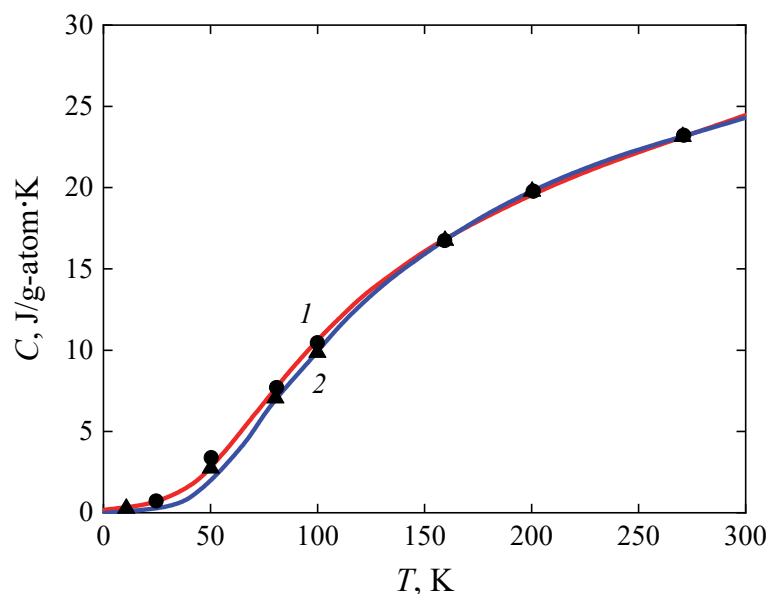


Рис. 6. Температурные зависимости теплоемкостей аморфного (1) и кристаллического (2) состояний сплава  $\text{Ni}_2\text{B}$ , построенные по экспериментальным данным [41]

## Заключение

Аналитическое описание изменений теплоемкости твердых тел в широком диапазоне температур представляет интерес не только для физики, но и других наук. Это связано как с исследованиями тепловых свойств твердых тел, так и с возможным использованием получаемых результатов для расчета других характеристик, в частности колебательных и электронных спектров аморфных сплавов. Полученные в данной работе результаты демонстрируют возможность применения простой модели РФП для оценки температурных зависимостей теплоемкостей металлов, карбидов, оксидов и аморфных сплавов.

Проведенные расчеты показали не только количественное совпадение теоретической и экспериментальной кривых температурных изменений теплоемкостей разнообразных твердых тел, но и расхождение между теорией Дебая и простой моделью РФП в области низких температур до 50 К, что указывает на:

- ограниченную область применимости предлагаемой модели РФП ввиду принятых при ее построении упрощающих гипотез;
- выполнение закона  $C \sim T^3$  при температурах ниже  $T_D/50$  (согласно авторам [42, с. 51], ссылающимся на мнения Блекмана и Киттеля).

В результате исследования установлен диапазон значений, в который попадает отношение температуры экстремального тепловыделения  $T_Q$  к температуре Дебая  $T_D$  (формула (10)). Данная формула, с одной стороны, указывает на фундаментальный характер температуры  $T_Q$ , а с другой – подтверждает мнение авторов [8], что график теплоемкости можно использовать для расчета спектра фононной плотности. Кроме того, равенство (10) и применимость простой модели РФП к расчету зависимостей теплоемкостей металлических систем от температуры (рис. 1–6) позволяют утверждать, что в неравновесном твердом теле могут происходить самоорганизация фононов и образование диссипативных структур. По-видимому, именно они формируют дополнительный канал для диссипации энергии в аморфной среде и способствуют ее переходу на качественно новый уровень.

Таким образом, простая термодинамическая модель РФП дает возможность не только адекватно описывать кривые кристаллизации [9] и изломы на прямых температурной зависимости объема системы [3], но и оценивать значения теплоемкостей, а по ним – проводить в дальнейшем расчеты фононных и электронных спектров твердых тел.

1. Ю.В. Столянков, В.М. Алексаин, Н.В. Антюфеева, Труды ВИАМ № 7, 48 (2015).
2. С.А. Рогачев, А.С. Рогачев, М.И. Алымов, Доклады Академии наук **486**, 168 (2019).
3. С.В. Терехов, И.К. Локтионов, Мониторинг. Науки и технологии № 2(44), 87 (2020).
4. П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов, Физика твердого тела, Высшая школа, Москва (2000).
5. L. Zhong, J. Wang, H. Sheng, Z. Zhang, S.X. Mao, Nature **512**, 177 (2014).
6. А.В. Рябов, К.Ю. Окишев, Новые металлические материалы и способы их производства, Изд-во ЮУрГУ, Челябинск (2007).

7. *А.И. Шляев*, Химическая физика и мезоскопия **20**, 598 (2018).
8. *В.Н. Наумов, А.Б. Тагаев, А.Е. Мусихин*, Вестник НГУ. Серия: Физика **7**, № 3, 102 (2012).
9. *С.В. Терехов*, ФТВД **28**, № 1, 54 (2018).
10. *Д.Е. Полк, Б.К. Гиссен*, Металлические стекла, Металлургия, Москва (1984).
11. *К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото*, Аморфные металлы, Металлургия, Москва (1987).
12. *А.А. Щерецкий, В.С. Шумихин, Р.А. Сергиенко*, Процессы литья № 4, 62 (2003).
13. *С.О. Юрченко*, Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки № 2, 41 (2011).
14. *С.В. Терехов, В.Д. Запорожец*, ФТВД **29**, № 3, 65 (2019).
15. *С.В. Терехов*, ФТВД **29**, № 4, 40 (2019).
16. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Статистическая физика, Физматлит, Москва (2002).
17. *С.Ш. Рехвиашивили*, Письма в ЖТФ **30**, вып. 22, 65 (2004).
18. *В.М. Кузнецов, В.И. Хромов*, ЖТФ **78**, вып. 11, 11 (2008).
19. *И.Н. Алиев, С.В. Резник, С.О. Юрченко*, Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки № 4, 54 (2008).
20. *С.Ш. Рехвиашивили*, ЖТФ **78**, вып. 12, 54 (2008).
21. *П.И. Дорогокупец, Т.С. Соколова, Б.С. Данилов, К.Д. Лутасов*, Geodyn. Tectonophys. **3**, 129 (2012).
22. *S. Stølen, T. Grande*, Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects, John Wiley & Sons, Ltd., (2004).
23. *И. Пригожин*, Неравновесная статистическая механика, Мир, Москва (1964).
24. *Р. Кубо*, Термодинамика, Мир, Москва (1970).
25. *Ч. Киттель*, Введение в физику твердого тела, Наука, Москва (1978).
26. *W.F. Giaque*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1897 (1941).
27. *D.H. Parkinson*, Rep. Prog. Phys. **21**, 226 (1958).
28. *W.T. Berg*, Phys. Rev. **167**, 583 (1968).
29. <http://niv.ru/doc/encyclopedia/collier/articles/2545/fizika-nizkih-temperatur.htm>.
30. *Т.В. Стоянова, В.В. Томаев*, Физика. Явления переноса и элементы квантовой статистики, Нац. минерально-сырьевой ун-т «Горный», Санкт-Петербург (2015).
31. *Г.И. Епифанов*, Физика твердого тела, Высшая школа, Москва (1977).
32. *Л.В. Шаикова, В.К. Шаикова, Э.А. Савченков*, Физика твердого тела: кристаллическое строение, прочность, пластичность и разрушение, ГОУ ОГУ, Оренбург (2009).
33. *Ч. Киттель*, Элементарная физика твердого тела, Наука, Москва (1965).
34. *С.А. Киров, А.В. Козлов, А.М. Салецкий, Д.Э. Харабатзе*, Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения, ООП Физ. фак-та МГУ, Москва (2016).
35. *Свойства элементов*. Справочник, М.Е. Дриц (ред.), Металлургия, Москва (1985).
36. *Э.А. Мелвин-Хьюз*, Физическая химия. Кн. 1, Иностранная литература, Москва (1962).
37. *Свойства конструкционных материалов на основе углерода*. Справочник, В.П. Соседов (ред.), Металлургия, Москва (1975).
38. *W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez*, Nature **187**, 869 (1960).
39. *Г.Х. Панова, Г.Ф. Сырых, М.Н. Хлопкин, А.А. Шиков*, ФТТ **45**, 577 (2003).
40. *H.S. Chen, D. Turnbull*, J. Appl. Phys. **38**, 3646 (1967).

41. Г.Х. Панова, М.Н. Хлопкин, Н.А. Черноплеков, А.А. Шиков, ФТТ **44**, 1168 (2002).
42. А.С. Охотин, А.С. Пушкарский, В.В. Горбачев, Теплофизические свойства полупроводников, Атомиздат, Москва (1972).

*S.V. Terekhov*

## DIFFUSE PHASE TRANSITION AND HEAT CAPACITY OF A SOLID

Within the framework of a simple thermodynamic model of a diffuse phase transition, the temperature dependences of the heat capacities of a number of metals, carbon and carbides, oxide compounds and amorphous alloys have been calculated. The theoretical results adequately describe the experimental data in the temperature range above 50 K. The discrepancies between the heat capacity curves of the diffuse phase transition model and the Debye theory in the temperature range below 50 K are explained by a simplified approach in the analyzed model. A relationship has been found between the temperature of extreme heat release and the Debye temperature. The possibility of self-organization in the phonon subsystem is indicated as an additional channel for energy dissipation.

**Keywords:** thermodynamic model, diffuse phase transition, heat capacity, metals, chemical compounds, amorphous alloys

**Fig. 1.** Temperature dependences of heat capacity: *a* – aluminum Al; *b* – copper Cu (data:  $\circ$  – [26–29],  $\Delta$  – [29],  $\square$  – [21],  $\bullet$  – [26],  $\blacktriangle$  – [29],  $\blacksquare$  – [21]; solid line represents theoretical calculations from now on)

**Fig. 2.** Temperature dependences of heat capacities of noble metals: *a* – silver Ag; *b* – gold Au; *c* – platinum Pt (data:  $\bullet$  – [33],  $\blacktriangle$  – [29],  $\blacksquare$  – [35])

**Fig. 3.** Temperature dependences of heat capacities: *a* – graphite (1) and diamond (2); *b* – carbides  $\text{Mn}_3\text{C}$  (1),  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (2),  $\text{B}_4\text{C}$  (3),  $\text{TiC}$  (4) (data:  $\bullet$  – [13];  $\blacktriangle$  – [36];  $\Delta$ ,  $\circ$ ,  $\square$ ,  $\diamond$  – [13,37])

**Fig. 4.** Temperature dependences of heat capacities of oxides:  $\text{MoO}_3$  (1),  $\text{UO}_2$  (2),  $\text{ZrO}_2$  (3),  $\text{MgO}$  (4) [13,37]

**Fig. 5.** Temperature dependences of heat capacities of amorphous alloys: *a* –  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$  (1),  $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$  (2),  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  (3); *b* –  $\text{Au}_{81.4}\text{Si}_{18.6}$  (data:  $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ ,  $\blacklozenge$  – [39];  $\bullet$  – [40])

**Fig. 6.** Temperature dependences of the heat capacities of the glassy (1) and crystalline (2) states of the  $\text{Ni}_2\text{B}$  alloy [41]

PACS: 71.70.-d, 75.10.Dq, 75.30.Et, 76.30.-v

В.В. Шаповалов<sup>1</sup>, В.А. Шаповалов<sup>2</sup>, В.И. Вальков<sup>2</sup>, Ю.А. Службин<sup>2</sup>,  
Т.В. Дрокина<sup>3</sup>, А.М. Воротынов<sup>3</sup>, В.Г. Шавров<sup>4</sup>

## МНОГОМИНИМУМНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В КООРДИНАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

<sup>1</sup>Организация «Математика для Америки», Нью Йорк, США

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>3</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского РАН, Красноярск, Россия

<sup>4</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 17 февраля 2022 года

*Форма многоминимумного потенциала электрического кристаллического поля в наноконтакте с магнитным ионом формируется ближайшим окружением иона и имеет несколько эквивалентных минимумов, которые соответствуют кристаллографическим осям комплекса. Для описания спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) магнитных ионов используется модель кристаллического поля и формализм спинового гамильтониана. Метод спинового гамильтониана позволяет описать спектр электронного парамагнитного резонанса. Задача теории – получение констант на основе определенной модели кристалла. Задача эксперимента – определение этих констант из вида спектра.*

**Ключевые слова:** электронный парамагнитный резонанс, монокристалл шпинели, элементарная ячейка кристаллической решетки, структурно-неэквивалентные положения ионов

### Введение

До настоящего времени в материаловедении не обращалось достаточного внимания на то, что магнитные оси иона в элементарной ячейке решетки материала ориентируются определенным образом по отношению к кристаллографическим осям наноконтакта с магнитным ионом. Причем магнитные оси иона могут иметь различную ориентацию по отношению к кристаллографическим осям комплекса.

В элементарной ячейке решетки существует несколько таких возможностей, зависящих от особенностей структуры материала. Эти возможности появляются при наличии структурно-неэквивалентных положений в элементарной ячейке, в которых может разместиться магнитный ион. Свойства материалов определяются ориентацией магнитных осей ионов относительно кристаллографических осей наноконтакта, количеством возможных струк-

турно-неэквивалентных положений ионов в элементарной ячейке, а также симметрией кристаллического поля в месте нахождения магнитного иона.

В случае монокристаллов метод ЭПР позволяет установить валентность магнитных ионов в кристаллической решетке, локальную симметрию кристаллического поля, в том числе искажения кубической симметрии, магнитные оси парамагнитных ионов, а также количество магнитно-неэквивалентных положений ионов и распределение этих ионов в решетках кристаллов. Этим методом исследуются угловые и температурные зависимости спектров ЭПР магнитных ионов в монокристалле. Сравнение и анализ особенностей спектров ЭПР в монокристаллических материалах и в нанокристаллах порошков проводится с помощью компьютерного моделирования.

В монокристаллах кристаллографические и магнитные оси являются общими для всего образца. Это позволяет проводить экспериментальные исследования угловых и температурных зависимостей спектров. Магнитный зонд находится в кристаллическом поле с определенным типом симметрии. При определенных условиях появляется многоминимумность потенциала кристаллического поля. Возможно нахождение формы потенциала кристаллического поля, в том числе многоминимумности. Изучению причин ее возникновения не уделялось необходимого внимания. Многоминимумность потенциала кристаллического поля в месте нахождения магнитного центра появляется в случае отклонения от высокой (кубической) симметрии и существует вплоть до низкой (ромбической). В работах [1–8] показано, что многоминимумность потенциала кристаллического поля в монокристалле шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  обусловлена влиянием второй координационной сферы, которая понижает кубическую симметрию кристаллического поля в месте нахождения вводимых магнитных ионов. Это приводит к появлению магнитно-неэквивалентных положений ионов.

Одноминимумность потенциала кристаллического поля наблюдается в случае кубической симметрии последнего, когда нет магнитно-неэквивалентных положений магнитного зонда и  $g$ -фактор изотропен (в частности, для ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в монокристаллах селенитов [9]). Она имеет место также в монокристаллах моноклинных вольфраматов, когда симметрия кристаллического поля ниже ромбической, а  $g_x$ ,  $g_y$  и  $g_z$  сильно анизотропны [10].

С помощью метода ЭПР можно непосредственно наблюдать эффект Яна–Теллера, проявляющийся в локальных искажениях ближайшего окружения магнитного иона, что не достижимо другими методами исследований. До настоящего времени эффект многоминимумного потенциала в основном наблюдался (благодаря эффекту Яна–Теллера) для иона  $\text{Cu}^{2+}$ , который в группе железа имеет максимальную спин-орбитальную связь [11–17].

Возникающая при этом нецентральность магнитных ионов (зондов) существенно изменяет свойства веществ [18,19]. При понижении симметрии кристаллического поля для магнитного зонда энергетически более выгодным становится его нецентральное положение. Смещение иона из центрального положения может происходить вдоль одной из осей симметрии, вызывая появление магнитно-неэквивалентных положений магнитных ионов.

Возможно также смещение в межузельное пространство с отклонением от осей симметрии на определенный угол.

Предположение о нецентральности размещения примесных магнитных зондов высказано авторами работ [18,19]. Уникальность этих зондов состоит в их высокой чувствительности к лигандному и молекулярному окружению, к локальным электрическим полям. Такие магнитные и спиновые зонды способны реагировать на величину и симметрию кристаллического поля и особенностей магнитных свойств в структурах с разным порядком симметрии.

Изучение многоминимумности потенциала кристаллического поля для соединений с различной симметрией и определение высоты потенциального барьера, являющейся новой важнейшей характеристикой этих соединений, возможны путем исследования интенсивности температурных зависимостей резонансных линий спектров ЭПР [20].

Вещества, содержащие магнитные ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , имеют большое практическое значение и широко применяются. Поэтому весьма актуально исследование температурной трансформации спектров ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , находящихся в  $S$ -состоянии, в веществах с различной симметрией структуры.

В отличие от иона  $\text{Cu}^{2+}$  ион  $\text{Fe}^{3+}$  находится в  $S$ -состоянии, и суммарный орбитальный момент основного состояния равен нулю. Орбитально-решеточное взаимодействие для этого иона также равно нулю, и эффект Яна–Теллера проявляться не может. Тем не менее в спектрах ЭПР веществ с ионом  $\text{Fe}^{3+}$  проявляется многоминимумность потенциала кристаллического поля.

Металлоорганические и полимерные соединения с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  обладают низкой симметрией структуры. В таком случае магнитные и кристаллографические оси комплексов с магнитным ионом можно рассматривать только для ближайшего окружения магнитного зонда. При этом анализ экспериментальных данных весьма затруднителен ввиду ориентационного усреднения свойств центров, имеющих магнитную анизотропию.

Симметрия кристаллического поля, которую можно интерпретировать с помощью метода ЭПР, изменяется от ромбической до кубической и соответственно в спиновом гамильтониане будем иметь: для ромбического случая –  $g_x$ ,  $g_y$  и  $g_z$ , для аксиального –  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ , для кубического –  $g$ .

Спектры ЭПР магнитных ионов в порошках не имеют тонкой структуры, и их интерпретация очень затруднена. Это наблюдалось при исследованиях спектров ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в системах, не имеющих дальнего порядка, – в полимерах и их композитах. Такие затруднения связаны с тем, что в случае, когда ион железа  $\text{Fe}^{3+}$  расположен в монокристалле, а симметрия кристаллического поля ниже кубической, тонкая структура спектра ЭПР состоит из 5 линий [6]. В порошке в результате ориентационного усреднения наблюдается резонансная линия, эффективный  $g$ -фактор которой совпадает с  $g$ -фактором резонансного перехода  $\pm 1/2$  и составляет  $g \approx 2$ . Резонансные линии других переходов тонкой структуры  $\text{Fe}^{3+}$  формируются в резонансную линию с фактором  $g \approx 4$ .

Эффект многоминимумности потенциала кристаллического поля является общим для магнитных ионов, расположенных в различных матрицах (и в кристаллических, и в поликристаллических), как с высокой, так и с низкой симметрией структуры. Задача исследования состоит в обнаружении его проявления при изучении спектров ЭПР.

Нахождение общей интерпретации экспериментальных закономерностей в спектрах ЭПР для моно- и поликристаллов, фундаментальной особенностью которых является многоминимумность потенциала кристаллического поля, весьма актуально в связи с бурным развитием нанотехнологий. Это объясняется тем, что основные свойства твердых тел определяются прежде всего структурой ближнего порядка, т.е. наноструктурой [20].

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы найти возможность при исследовании координационных материалов использовать информацию, получаемую при изучении спектров ЭПР в монокристаллах, для анализа спектров ЭПР в поликристаллах [20].

### 1. Модель кристаллического поля и формализм спинового гамильтониана

Современная теория спектров ЭПР исходит из общих модельных представлений о кристаллическом поле. Парамагнитный ион после внедрения в кристалл не свободен и находится под воздействием внутрикристаллического электрического поля, обусловленного зарядами его ближайших соседей. Точный расчет распределения зарядов связан с большими трудностями, поэтому для интерпретации спектров ЭПР парамагнитных ионов, расположенных в кристаллической решетке, используются такие приближения, как метод кристаллического поля и формализм спинового гамильтониана.

Основной идеей теории кристаллического поля является представление о том, что ион металла в наноккомплексе находится под действием постоянно-го электрического «кристаллического поля», созданного лигандами [21–24].

В теории кристаллического поля предполагается, что на магнитный ион влияет потенциал, создаваемый лигандами, которые находятся в ближайшем окружении, и что кристаллическое поле одинаковым образом воздействует и на основное энергетическое состояние иона, и на его возбужденные состояния.

Для определения энергетических уровней магнитного иона в кристалле в гамильтониан свободного иона добавляется оператор энергии взаимодействия этого иона с электрическим полем, с помощью которого описываются все взаимодействия магнитных ионов с их окружением в кристалле.

В общем случае гамильтониан парамагнитного иона имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{cr} + \hat{H}_{LS} + \hat{H}_{SS} + \hat{H}_H + \hat{H}_{IS} + \hat{H}_Q, \quad (1)$$

где  $\hat{H}_0$  – основная часть гамильтониана – энергия свободного парамагнитного иона  $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ , описывающая кинетическую энергию  $N$  электронов иона, кулоновское взаимодействие ядра с электронами и взаимодействие электронов друг с другом:

$$\hat{H}_0 = \sum_{k=1}^N \left( \frac{p_k^2}{2m} - \frac{ze^2}{r_k} \right) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{j \neq k}^N \frac{e^2}{r_{kj}}; \quad (2)$$

$\hat{H}_{cr}$  – энергия взаимодействия парамагнитного иона с кристаллическим полем  $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ ;

$\hat{H}_{LS}$  – энергия спин-орбитального взаимодействия  $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая инфракрасной области (спин-орбитальное взаимодействие выражается как  $\lambda \hat{L}\hat{S}$ , где  $\lambda$  – постоянная спин-орбитальной связи);

$\hat{H}_{SS}$  – энергия спин-орбитального взаимодействия  $\sim 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ , соответствующая микроволновой области;

$\hat{H}_H$  – энергия электронов во внешнем магнитном поле (зеемановская энергия)  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ ;

$\hat{H}_{IS}$  – энергия взаимодействия между магнитными спиновыми моментами электронной оболочки и ядра  $\sim 10^{-1} - 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ , соответствующая радиочастотной области;

$\hat{H}_Q$  – энергия электростатического взаимодействия с квадрупольным моментом ядра  $\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ .

Расчет влияния электрического кристаллического поля на энергетические уровни выполняется методом теории возмущений. Для этого необходимо знать относительные величины различных взаимодействий. Существуют три варианта взаимодействий:

1. Слабое кристаллическое поле с энергией  $\hat{H}_{cr} \ll \hat{H}_{LS}$ , т.е. кристаллическое поле слабо возмущает уровни свободного иона. Вариант характерен для ионов редкоземельных элементов с незаполненной  $4f$ -оболочкой, которая экранирована внешними заполненными оболочками  $5s^2$  и  $5p^2$ .

2. Среднее кристаллическое поле, энергия взаимодействия которого больше  $\hat{H}_{LS}$ , но меньше кулоновского взаимодействия электронов. Спин-орбитальное взаимодействие играет роль возмущения на уровни, образованные от действия кристаллического поля. При этом полный момент  $\mathbf{I}$  теряет смысл «хорошего» квантового числа, поскольку кристаллическое поле полностью или частично разрывает спин-орбитальную связь. Вызванное такими полями расщепление велико ( $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ ), и, следовательно, будет заселен только нижний энергетический уровень.

Вариант соответствует ионному типу связи и характерен для элементов группы железа, у которых незаполненной (ответственной за парамагнетизм) является внешняя оболочка.

3. Сильное кристаллическое поле, где величина  $\hat{H}_{cr}$  сравнима с энергией взаимодействия между электронами. Вариант характерен для кристаллов, содержащих ионы групп палладия  $4d^n$  и платины  $5d^n$ .

Таким образом, вначале учитывают только основной член гамильтониана, затем – следующий по значению член, который рассматривается как возмущение первого члена и т.д., последовательно приближаясь к точному расчету. Нас интересуют только уровни с заметной населенностью. Поэтому пренебрегаем, например, уровнями, расположенными на  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  выше основного, при температурах от комнатной и ниже.

При использовании теории возмущений для расчета энергетических уровней парамагнитных ионов вычисляют матрицу энергии  $3d^n$ -электронов в кристаллическом поле. При этом появляется необходимость знать конкретный вид потенциала кристаллического поля.

В приближении кристаллического поля гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}_{\text{cr}} = -e \sum_{k=1}^N V(r_k), \quad (3)$$

где  $N$  – число внешних электронов,  $r_k$  – расстояние от ядра парамагнитного иона до его  $k$ -электрона.

Так как в приближении кристаллического поля принимаем, что потенциал  $V(r_k)$  создан статическим расщеплением точечных зарядов, образующих координационный комплекс, потенциал  $V(r_k)$  удовлетворяет уравнению Лапласа:

$$\Delta V(r_k) = 0. \quad (4)$$

Поэтому потенциал кристаллического поля разлагается в ряд по сферическим функциям:

$$V(r_k) = \sum_n \sum_m A_n^m r_k^n Y_n^m(\theta_k, \phi_k). \quad (5)$$

Число членов в выражении (5) можно сократить, учитывая упрощающие факторы, и получить аналитический вид потенциала, который применяется непосредственно для вычислений. Причем потенциалы низкосимметричных полей могут быть найдены путем прибавления к потенциалу кубического поля членов низких порядков. Это обстоятельство удобно в данном случае, так как кристаллическое поле имеет в основном кубическую симметрию с добавлением более низких типов симметрий.

После установления вида потенциала кристаллического поля можно составить матрицу энергии. Учет  $H_{\text{cr}}$  в нашем случае производим до учета спин-орбитального взаимодействия, когда состояния невозмущенной системы характеризуются орбитальным  $L$  и спиновым  $S$  моментами иона. Вычисление матричных элементов обычно производится с помощью метода эквивалентных операторов по стандартным квантово-механическим формулам [25].

Таким образом, после введения кубического кристаллического поля состояние основных уровней будет следующим:

–  $S$ -терм орбитально не вырожден и в первом приближении не расщепляется;

- $D$ -терм пятикратно вырожден и расщепляется на дублет и триплет;
- $F$ -терм семикратно вырожден и расщепляется на синглет и два триплета.

Порядок расположения орбитальных энергетических уровней при изменении окружения парамагнитного иона от окта- к тетраэдрическому или кубическому приводит к изменению знака кристаллического поля и, следовательно, к обращению орбитальных уровней.

Общую теорию спектров ЭПР в кристаллах развили авторы [26]. Непосредственное решение гамильтониана представляет чрезвычайно сложную проблему. В трудах Абрагама [26] и Прайса [22] был разработан метод, позволяющий использовать теорию возмущений. Она применяется в два этапа. Вначале учитывается часть, не зависящая от спина, затем полученная энергия возмущений рассматривается как функция спиновых переменных. Эта функция и является спиновым гамильтонианом.

С помощью спин-гамильтониана осуществляется достаточно хорошая связь теории с экспериментом. Спин-гамильтониан представляет собой сокращенную форму записи энергий взаимодействий в парамагнитном ионе. Если известны симметрия кристаллического поля и электронная конфигурация иона, то эти энергии взаимодействия можно найти. На практике обычно решается обратная задача, когда, используя найденные из эксперимента константы, восстанавливают действительные энергетические уровни парамагнитного иона в основном состоянии.

Абрагам и Прайс рассмотрели два случая: 1) основное состояние является орбитальным синглетом; 2) основное состояние вырождено.

В случае орбитального синглета  $L = 0$  в первом приближении равно нулю также и спин-орбитальное взаимодействие  $\hat{H}_{LS}$ . Поэтому учитывается приближение второго порядка. Подробный вывод спинового гамильтониана для этого случая дан в работе [27].

Применяя теорию возмущений, можно получить следующий вид спинового гамильтониана:

$$\hat{H}_S = \beta g_{ij} H_i \hat{S}_j + D_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j + A_{ij} \hat{S}_i \hat{I}_j + Q_{ij} \hat{I}_i \hat{I}_j - \gamma \beta_N H_i \hat{I}_j, \quad (6)$$

где  $g_{ij}$ ,  $D_{ij}$ ,  $A_{ij}$  и  $Q_{ij}$  – тензоры, симметрия которых связана с симметрией кристаллического поля;  $g_{ij}$  – тензор спектроскопического расщепления, в который входят  $g$ -фактор свободного электрона, равный 2.0023, и вклад примеси вышележащих орбитальных состояний;  $D_{ij}$ ,  $A_{ij}$  – тензоры, определяющие соответственно тонкую и сверхтонкую структуры спектра ЭПР;  $Q_{ij}$  – тензор, определяющий изменение спектра за счет квадрупольного момента ядра;  $\gamma \beta_N H_i \hat{I}_j$  – член, описывающий взаимодействие ядра с магнитным полем.

В случае ромбической симметрии спин-гамильтониан имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_S = & D_{xx} \hat{S}_x^2 + D_{yy} \hat{S}_y^2 + D_{zz} \hat{S}_z^2 + \beta g_{xx} H_x \hat{S}_x + \beta g_{yy} H_y \hat{S}_y + \beta g_{zz} H_z \hat{S}_z + A_{xx} \hat{S}_x \hat{I}_x + \\ & + A_{yy} \hat{S}_y \hat{I}_y + A_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z + Q_{xx} \hat{I}_x^2 + Q_{yy} \hat{I}_y^2 + Q_{zz} \hat{I}_z^2 - \gamma \beta_N H \hat{I} \end{aligned} \quad (7)$$

или

$$\begin{aligned} \hat{H}_S = D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \beta g_x H_x \hat{S}_x + \beta g_y H_y \hat{S}_y + \beta g_z H_z \hat{S}_z + \\ + A_x \hat{S}_x \hat{I}_x + A_y \hat{S}_y \hat{I}_y + A_z \hat{S}_z \hat{I}_z + Q \left[ \hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] - \gamma \beta_N H \hat{I}, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} &= 0, \\ Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} &= 0, \\ D &= -\frac{2}{3} (D_{xx} + D_{yy}), \\ E &= \frac{1}{3} (D_{xx} - D_{yy}). \end{aligned} \quad (9)$$

Константы  $D$  и  $E$  характеризуют тонкую структуру спектра ЭПР и определяют начальное расположение нижнего орбитального уровня в отсутствие магнитного поля. Если основное состояние вырождено, задача усложняется, поскольку приходится учитывать одновременно некубическую часть кристаллического поля и спин-орбитальную связь. Воздействие на уровень поля низкой симметрии вместе со спин-орбитальной связью для парамагнитного иона с четным числом магнитных элементов полностью снимает как орбитальное, так и спиновое вырождения, и явление ЭПР не наблюдается.

Для иона с нечетным числом электронов остается двукратное вырождение. В результате имеем дублет Крамерса. Спиновый гамильтониан для такой системы

$$\hat{H}_S = \beta g_{ij} H_i \hat{S}_j + A_{ij} \hat{S}_i \hat{I}_j + Q_{ij} \hat{I}_i \hat{I}_j - \gamma \beta_N H_i \hat{I}_j. \quad (10)$$

В этом случае не может возникнуть тонкая структура спектра ЭПР радиодиапазона, и будет только один электронный переход. В  $g$ -фактор большой вклад вносят верхние орбитальные состояния, и он резко отличается от чисто спинового значения  $g = 2$ , имея большую анизотропию.

Для ионов в  $S$ -состоянии ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) спин-гамильтониан обладает своими особенностями, так как в первом приближении кристаллическое поле кубической симметрии не воздействует на спиновые уровни из-за отсутствия орбитального взаимодействия ( $L = 0$ ). Спиновый гамильтониан в случае ромбической симметрии имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_S = g\beta H \hat{S} + D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \frac{1}{6} a(\hat{S}_1^4 + \hat{S}_2^4 + \hat{S}_3^4) + \\ + A_z \hat{S}_z \hat{I}_z + A_y \hat{S}_y \hat{I}_y + A_x \hat{S}_x \hat{I}_x, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $S_1, S_2, S_3$  – компоненты спина, отнесенные к кубическим осям.

Второй и третий члены спин-гамильтониана Абрагам и Прайс объясняют следующим образом: электронное облако под взаимодействием кубической компоненты кристаллического поля слегка деформируется и из сферически-симметричной формы переходит к эллипсоидальной. Если электронное облако сферически симметрично, то энергии уровней  $m = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$  будут одинаковы.

А.Н. Леушин [28,29] развил теорию Прайса–Ватанабе. Учитывая влияние кристаллического поля совместно с электростатическим взаимодействием электронов, он существенно улучшил модель и получил хорошее согласие теории с экспериментом с привлечением данных по оптическим спектрам.

Необходимо подчеркнуть, что метод спинового гамильтониана является полуфеноменологическим и позволяет описать спектр электронного парамагнитного резонанса с помощью небольшого числа констант:  $g, D, E, A$  и др. Задача экспериментов – определение этих констант из вида спектра, задача теории – получение этих констант на основе определенной модели кристалла.

## 2. Волновые функции для энергетических уровней $3d^n$ -ионов в кристаллах. Вероятности переходов между уровнями энергии

С помощью спинового гамильтониана вычисляют спиновые уровни энергии  $W_i$  нижнего орбитального состояния и вероятности переходов между этими уровнями, которые необходимы для анализа интенсивностей переходов. Уровни энергии  $W_i$  и соответствующие им спиновые волновые функции  $\psi_i$ , которые являются собственными функциями оператора энергии, определяют из уравнения Шредингера для стандартных состояний

$$\hat{H}_S \psi_i = W_i \psi_i. \quad (12)$$

Решение этого уравнения эквивалентно диагонализации матрицы оператора  $\hat{H}_S$ . Уровни энергии  $E_i$  находят из решения уравнения, которое только в случае равенства нулю имеет ненулевые решения:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - W & H_{12} & H_{13} \dots & H_{1f} \\ H_{21} & H_{22} - W & H_{23} \dots & H_{2f} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{f1} & H_{f2} & H_{f3} & H_{ff} - W \end{vmatrix} = 0, \quad (13)$$

где  $H_{mn}$  ( $m, n = 1, 2, \dots, f$ ) – матричные элементы оператора  $\hat{H}_S$ , вычисленные с помощью полной ортонормированной системы собственных функций  $\psi_m$  какого-либо спинового оператора, например  $\hat{S}_z$ ;  $f$  – ранг матрицы  $\hat{H}_S$ , равной размерности  $\psi_m$ ;  $\psi_m$  – представление или степень вырождения начального уровня, на который действует возмущение  $\hat{H}_S$ .

61

$$\langle i | \hat{H} | j \rangle = \beta [g_x H_{1x}] \langle \psi_i | \hat{S}_x | \psi_j \rangle + g_y H_{1y} \langle \psi_i | \hat{S}_y | \psi_j \rangle + g_z H_{1z} \langle \psi_i | \hat{S}_z | \psi_j \rangle. \quad (19)$$

Функция формы линии  $f(\nu)$  имеет максимум при  $\nu = \nu_{ij}$ . Для гауссовой и лоренцевой линий максимальные значения  $f(\nu = \nu_{ij})$  соответственно равны:

$$(f_G)_{\max} = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\Delta \nu}, \quad (20)$$

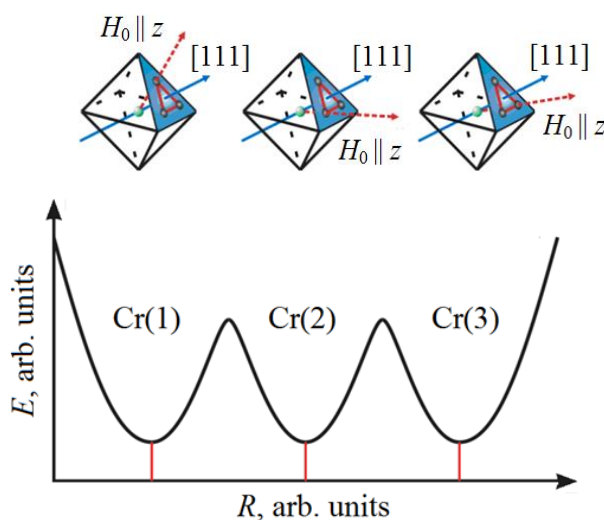
$$(f_L)_{\max} = \frac{2}{\pi \Delta \nu},$$

где  $\Delta \nu$  – ширина линии между точками, в которых  $f(\nu) = \frac{1}{2} f_{\max}$ .

Данные экспериментальных результатов исследований спектров ЭПР ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  и марганца  $\text{Mn}^{2+}$  в монокристаллах литий-галлиевой и цинк-алюминиевой шпинелей [1–8] дают хорошее совпадение с рассчитанными относительными интенсивностями.

### Эксперимент

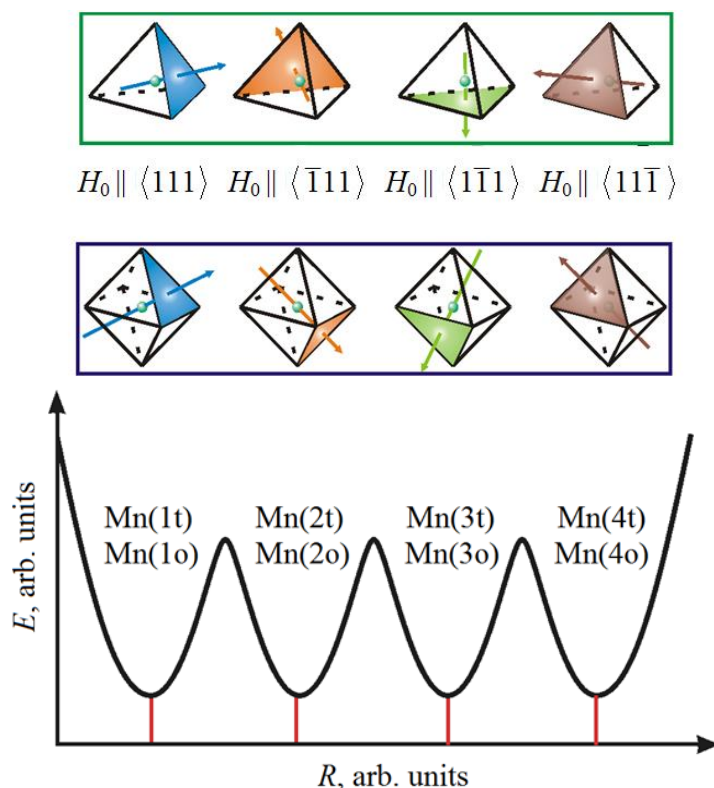
Изучение спектров ЭПР ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  и марганца  $\text{Mn}^{2+}$  в монокристаллах литий-галлиевой и цинк-алюминиевой шпинелей [1–8] показало распределение магнитных ионов по подрешеткам и структурно-неэквивалентным положениям в элементарной ячейке кристаллической решетки монокристалла. Спектры ЭПР этих ионов описаны соответствующими спинowymi гамильтонианами.



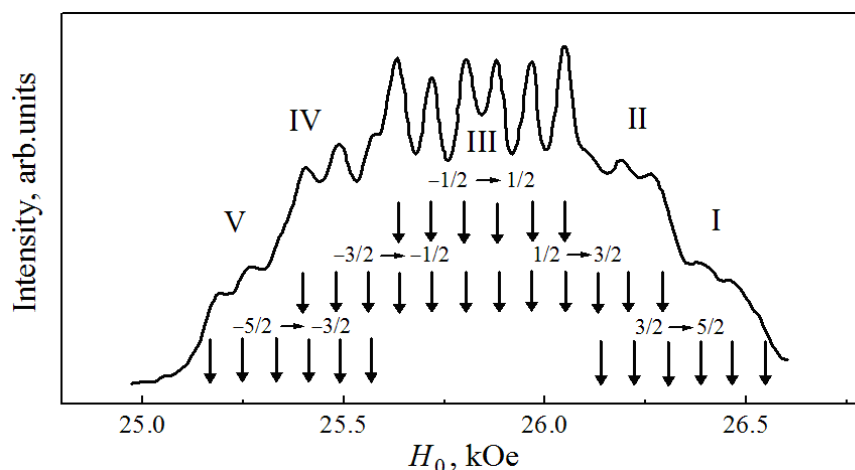
**Рис. 1.** Форма потенциала кристаллического поля шпинели, допированной ионом хрома,  $\text{LiGa}_5\text{O}_8 : 0.1\% \text{Cr}^{3+}$  в местах расположения трехвалентного хрома вблизи кристаллографической оси типа  $[111]$  (из 4 кристаллографических осей третьего порядка показана только ось  $\langle 111 \rangle$ )

Проведены экспериментальные исследования спектров ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  в интервале температур от гелиевых (4.2 К) до комнатных (300 К) [1,3,5]. Концентрация хрома составила 0.1 wt%. В общем случае наблюдался спектр, состоящий из 36 линий. Изучение угловых зависимостей позволило интерпретировать эти линии как тонкую структуру спектра ЭПР от 12 магнитно-неэквивалентных положений ионов. Разрешены три перехода, обуславливающие тонкую структуру спектра ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  с относительными интенсивностями 3 : 4 : 3. Результаты эксперимента дают хорошее совпадение с рассчитанными относительными интенсивностями.

Форма потенциала кристаллического поля несет конкретную информацию, связанную с магнитной неэквивалентностью магнитного иона. На рис. 1 представлена форма потенциала кристаллического поля литий-галлиевой шпинели, допированной ионом хрома,  $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Cr}^{3+}$  в местах расположения ионов хрома вблизи одной кристаллографической оси типа  $[111]$ . Элементарная ячейка содержит 12 возможных положений ионов хрома (по 3 минимума вокруг 4 осей типа  $[111]$ ). Наблюдается 12-минимумность потенциала кристаллического поля. Магнитное поле  $H_0$  параллельно главной магнитной оси  $z$  иона.



**Рис. 2.** Форма потенциала кристаллического поля в монокристалле литий-галлиевой шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4 : 0.1\% \text{Mn}^{2+}$ . Показаны 4 потенциальных минимума, расположенных вдоль магнитных осей иона  $\text{Mn}^{2+}$  и кристаллографических осей типа  $[111]$ . Главные магнитные оси ионов марганца совпадают с кристаллографическими осями типа  $[111]$



**Рис. 3.** Спектр ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  при  $T = 4.2$  К на частоте 72 GHz,  $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$ . Указаны переходы и соответствующие им линии тонкой структуры (I–V), каждая из которых расщеплена на 6 линий сверхтонкой структуры ( $\downarrow$ ) [6]

Спектр ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4 : 0.1\% \text{Mn}^{2+}$  исследован в наших работах [4,6–8]. Анализ угловых зависимостей спектров обоих центров показал, что в элементарной ячейке имеются по четыре магнитно-неэквивалентных положения для каждого центра ионов  $\text{Mn}^{2+}$  (рис. 2) [6].

На частоте 72 GHz измерен спектр ЭПР в монокристаллах  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4 : 0.1\% \text{Mn}^{2+}$  для случая, когда  $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$  (рис. 3). Спектр ЭПР представляет собой широкую линию, на которой видны разрешенные тонкая и сверхтонкая структуры. Расчет вероятностей переходов между уровнями энергий показал, что интенсивности переходов тонкой структуры спектра следующие: 5 : 8 : 9 : 8 : 5.

### Заключение

Изучение свойств моно- и немонокристаллических (порошков) координационных материалов одного состава является очень актуальным. Результаты исследования спектров ЭПР в монокристаллах используются для анализа информации, получаемой при измерениях спектров в порошках [6]. Для интерпретации экспериментальных данных необходимо знание интенсивностей линий тонкой и сверхтонкой структур спектров ЭПР.

В настоящей работе выполнены расчеты спектров ЭПР ионов марганца  $\text{Mn}^{2+}$  и хрома  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристаллах литий-галлиевой шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ . Установлены следующие величины интенсивностей линий тонкой структуры I–V спектра ЭПР ионов марганца: 5 : 8 : 9 : 8 : 5, что соответствует вероятностям переходов между уровнями энергий.

Линии тонкой структуры спектра ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристаллах данной шпинели [1,3,5] имеют относительные интенсивности 3 : 4 : 3, что является хорошим совпадением с рассчитанными относительными интенсивностями.

1. V.A. Shapovalov, V.G. Shavrov, V.V. Koledov, A.P. Kamantsev, J. Phys. Conf. Ser. **1389**, 012142 (2019).
2. В.А. Шаповалов, в сб. научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции 27 февраля 2018 г., Е.П. Ткачева (ред.), АПНИ, Белгород (2018), с. 37–38.
3. В.А. Шаповалов, ФТВД **28**, № 2, 68 (2018).
4. В.А. Шаповалов, В.В. Шаповалов, В.В. Колецов, В.Г. Шавров, В.И. Вальков, А.П. Каманцев, Э.Т. Дильмиева, Фазовые превращения и прочность кристаллов: сб. тезисов XI Международной конференции (26–30 октября 2020 г., Черноголовка.), Б.Б. Страумал (ред.), Черноголовка (2020), с. 80.
5. В.В. Шаповалов, В.А. Шаповалов, В.И. Вальков, В.Г. Шавров, В.В. Колецов, Ю.А. Службин, О.Н. Потанская, ФТВД **30**, № 3, 49 (2020).
6. В.В. Шаповалов, В.А. Шаповалов, А.Н. Юрасов, В.И. Вальков, Ю.А. Службин, Т.В. Дрокина, А.М. Воротинов, ФТВД **31**, № 3, 31 (2021).
7. V.V. Shapovalov, V.A. Shapovalov, V.G. Shavrov, V.V. Koledov, V.I. Val'kov, A.P. Kamantsev, ФТТ **63**, 499 (2021).
8. V.V. Shapovalov, V.A. Shapovalov, V.G. Shavrov, V.V. Koledov, V.I. Val'kov, A.P. Kamantsev, Phys. Solid State **63**, 590 (2021).
9. В.А. Шаповалов, ФТВД **19**, № 2, 103 (2009).
10. А.А. Галкин, А.Д. Прохоров, Г.А. Цинцадзе, В.А. Шаповалов, Докл. АН СССР **173**, 309 (1967).
11. В.А. Шаповалов, А.С. Мазур, В.В. Штырхунова, А.Ф. Дмитрук, В.В. Шаповалов, Е.И. Аксиментьева, Вестник НовГУ **2**, № 73, 129 (2013).
12. В.А. Шаповалов, Е.С. Житлухина, К.В. Ламонова, С.М. Орел, С.Н. Барилло, Ю.Г. Пашикевич, ФНТ **40**, 595 (2014).
13. V.A. Shapovalov, E.S. Zhitlukhina, K.V. Lamonova, V.V. Shapovalov, M. Rafailovich, S.A. Schwarz, R. Jahoda, V.J. Reidy, S.M. Orel, Yu.G. Pashkevich, J. Phys. Condens. Matter **22**, 245504 (2010).
14. В.В. Шаповалов, В.Н. Васюков, Г. Шимчак, С. Пехота, В.А. Шаповалов, В.П. Дьяконов, М.М. Лукина, ФТВД **10**, № 2, 37 (2000).
15. В.Н. Васюков, В.В. Шаповалов, В.А. Шаповалов и др., в сб.: Радиоспектроскопия конденсированных сред. Коллективная монография в двух частях, Изд-во Института физики полупроводников НАН Украины, Киев (1998), ч. 1, с. 209.
16. V.A. Shapovalov, H. Szymczak, S. Piechota, V.V. Shapovalov, J. phys., IV **7**, 243 (1997).
17. V. Shapovalov, H. Szymczak, S. Piechota, M. Borowiec, V. Dyakonov, Molec. Phys. Rep. **5**, 256 (1994).
18. М.Ф. Дейген, М.Д. Глинчук, УФН **114**, 185 (1974).
19. Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук, УФН **146**, 459 (1985).
20. V.A. Shapovalov, V.V. Shapovalov, M.H. Rafailovich, S. Piechota, A.F. Dmitruk, E.I. Aksimentyeva, A.S. Mazur, J. Phys. Chem. **C117**, 7830 (2013).
21. J.H. Van Vleck, J. Chem. Phys. **7**, 72 (1939).
22. U. Opik, M.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc. **A238**, 425 (1957).
23. M.C.M. O'Brien, Proc. Roy. Soc. **A238**, 425 (1957).
24. M.C.M. O'Brien, Proc. Roy. Soc. **A281**, 323 (1964).
25. Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц, Квантовая механика, Наука, Москва (1965).
26. А. Абрагам, Б. Блини, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, Мир, Москва (1972).

27. *F.S. Ham*, Phys. Rev. **138**, A1727 (1965).
28. *А.М. Леушин*, ФТТ **5**, 2353 (1963).
29. *А.М. Леушин*, в сб.: Парамагнитный резонанс, С.А. Альшулер (ред.), Изд-во Казан. ун-та, Казань (1964), с. 42–47.
30. *Н.В. Карлов, А.А. Маненков*, Квантовые усилители, Москва (1966).

*V.V. Shapovalov, V.A. Shapovalov, V.I. Val'kov, Yu.A. Sluzhbin,  
T.V. Drokina, A.M. Vorotynov, V.G. Shavrov*

## MULTI-MINIMUM POTENTIAL OF CRYSTAL FIELD IN COORDINATION MATERIALS

The form of a multi-minimum potential of the electrical crystal field in a nanocomplex with a magnetic ion is formed by the nearest environment of the ion and characterized by several equivalent minima that are associated with crystallographic axes of the complex. To describe the spectra of electron paramagnetic resonance of magnetic ions (EPR), the model of crystal and the formalism of spin Hamiltonian is used. The method of spin Hamiltonian allows description of the spectrum of electron paramagnetic resonance. The theory is aimed to calculation of the constants within the frameworks of the determined model of the crystal. The experiment goal is evaluation of these constants on the basis of the spectrum shape.

**Keywords:** electron paramagnetic resonance, single-crystal spinel, lattice unit cell, structurally non-equivalent positions of ions

**Fig. 1.** Crystal field potential of the spinel doped by chromium  $\text{LiGa}_5\text{O}_8 : 0.1\% \text{Cr}^{3+}$  at the sites of three-valence chromium in the vicinity of crystallographic axis  $[111]$  (only axis  $\langle 111 \rangle$  is shown from 4 crystallographic axes of the third order)

**Fig. 2.** Crystal field potential in single-crystal lithium-gallium spinel  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4 : 0.1\% \text{Mn}^{2+}$ . 4 potential minima located along the magnetic axes of  $\text{Mn}^{2+}$  and crystallographic axis  $[111]$  are shown. The major magnetic axes of manganese ions coincide with crystallographic axes  $[111]$

**Fig. 3.** EPR spectrum of  $\text{Mn}^{2+}$  in single-crystal  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  at  $T = 4.2 \text{ K}$  at the frequency of 72 GHz,  $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$ . The transitions and the related lines of fine structure are presented (I–V). Every line of the fine structure is split into 6 lines of superfine structure ( $\downarrow$ ) [6]

PACS: 73.61.-r

Ю.М. Николаенко, Д.О. Федюк, И.Ю. Решидова

## ОЦЕНКА ТЕПЛОВЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НЕСТАЦИОНАРНЫМ МЕТОДОМ В РЕЖИМЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ИМПУЛЬСОВ НАГРЕВА ПЛЕНКИ (ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

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

Статья поступила в редакцию 11 марта 2022 года

*Изучены количественные характеристики температурного отклика пленки на воздействие последовательности прямоугольных импульсов поглощенной мощности инфракрасного (ИК) излучения. Предложена измерительная процедура, реализуемая с помощью стандартного оборудования, и описаны условия, необходимые для обеспечения точной оценки численных значений тепловых кинетических коэффициентов пленочных структур при использовании нестационарного метода в этом режиме. Показан пример организации измерительной процедуры для оценки теплопроводности материала подложки, исходя из амплитудно-временных характеристик температурного отклика пленки.*

**Ключевые слова:** нестационарный метод, пленочная структура, тепловые кинетические коэффициенты, теплопроводность, теплоемкость

Нестационарный метод [1,2] позволяет оценивать полный набор тепловых кинетических коэффициентов пленочных структур. В рамках этого метода тонкая пленка с ненулевым температурным коэффициентом сопротивления одновременно выполняет функцию нагревателя и термометра. В эксперименте нагрев пленки осуществляется СВЧ- или ИК-излучением, а значения тепловых кинетических коэффициентов извлекаются, исходя из численного анализа временной функции нагрева пленки.

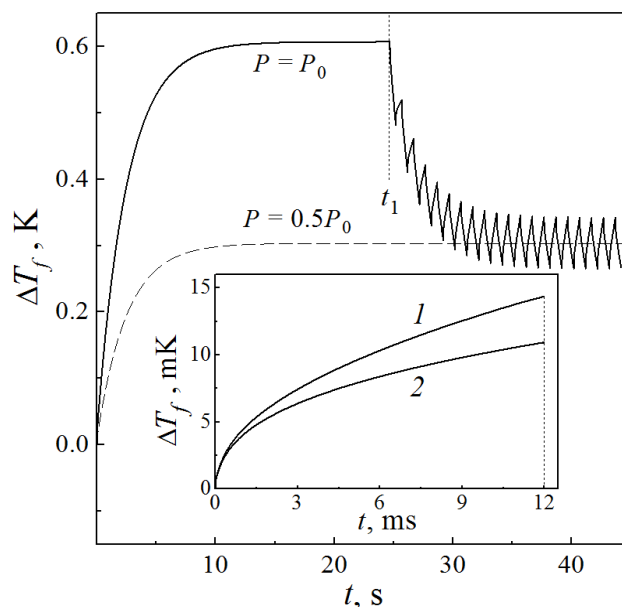
В настоящее время подробно изучена работа метода в режиме однократного воздействия на пленку достаточно длительного импульса мощности [3]. Второй режим, который в ряде случаев более удобен для экспериментальной реализации, менее изучен. Он заключается в регистрации температурного отклика пленки на воздействие последовательности прямоугольных импульсов мощности разной длительности [1]. В данной статье представляем результаты исследований работы нестационарного метода в этом режиме.

Временная функция нагрева пленки в широком интервале от  $10^{-7}$  s до десятков секунд характеризуется большим диапазоном изменения амплитуды (4 порядка величины). Поэтому экспериментальная процедура регистрации функции  $T_f(t)$  предполагает серию измерений в нескольких временных мас-

штабах с оптимальным разрешением по амплитуде для обеспечения достаточной точности отдельных участков кривой. Такие измерения хорошо реализуются в максимальном временном масштабе, а при относительно малых временах для регистрации необходим оптимальный выбор момента запуска быстродействующего аналого-цифрового преобразователя (АЦП) по отношению к начальному фронту одиночного импульса мощности нагрева пленки. Технически эта задача решается, но в применяемом нами 10-разрядном АЦП (ЕТ1042) указанная функция изначально не предусмотрена. Тем не менее он позволяет регистрировать короткую серию резистивного отклика пленки на воздействие прямоугольных импульсов мощности с различной длительностью и с необходимым разрешением по амплитуде.

Рассмотрим условия, которые следует использовать для регистрации отдельных участков зависимости  $\Delta T_f(t)$ . На рис. 1 для примера представлена временная зависимость температуры нагрева пленки в составном режиме (расчетные параметры приведены в таблице). До момента времени  $t_1$  нагрев пленки происходит в режиме непрерывного воздействия мощности, а при  $t > t_1$  включена 100%-ная амплитудная модуляция мощности прямоугольными импульсами со скважностью 2.

Как видно из рисунка, при выбранных и обычно реализуемых в наших экспериментах условиях установление стационарного теплопереноса с высокой точностью достигается за время  $t = 20\text{--}25$  s, которое на порядок превышает время релаксации теплового потока на интерфейсе подложка–термостат.



**Рис. 1.** Участки временной зависимости температуры нагрева пленки в одноимпульсном режиме ( $t < t_1$ ) и в режиме последовательности прямоугольных импульсов мощности со скважностью 2 ( $t > t_1$ ). На вставке – участок кривой  $\Delta T_f(t)$ , соответствующий непрерывному (кривая 1) и многоимпульсному (кривая 2) режимам после установления квазистационарного переноса тепла в пленочной структуре

Таблица  
Тепловые характеристики пленочной структуры  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$

$c\rho_f$ , $\text{J/m}^3\cdot\text{K}$	$\lambda_{fs}$ , $\text{W/m}^2\cdot\text{K}$	$c\rho_s$ , $\text{J/m}^3\cdot\text{K}$	$\lambda_s$ , $\text{W/m}\cdot\text{K}$	$\lambda_{st}$ , $\text{W/m}^2\cdot\text{K}$	$P_J$ , $\text{mW}$
$3.65\cdot 10^6$	$1\cdot 10^6$	$2.784\cdot 10^6$	11.6	$1.25\cdot 10^3$	13.5

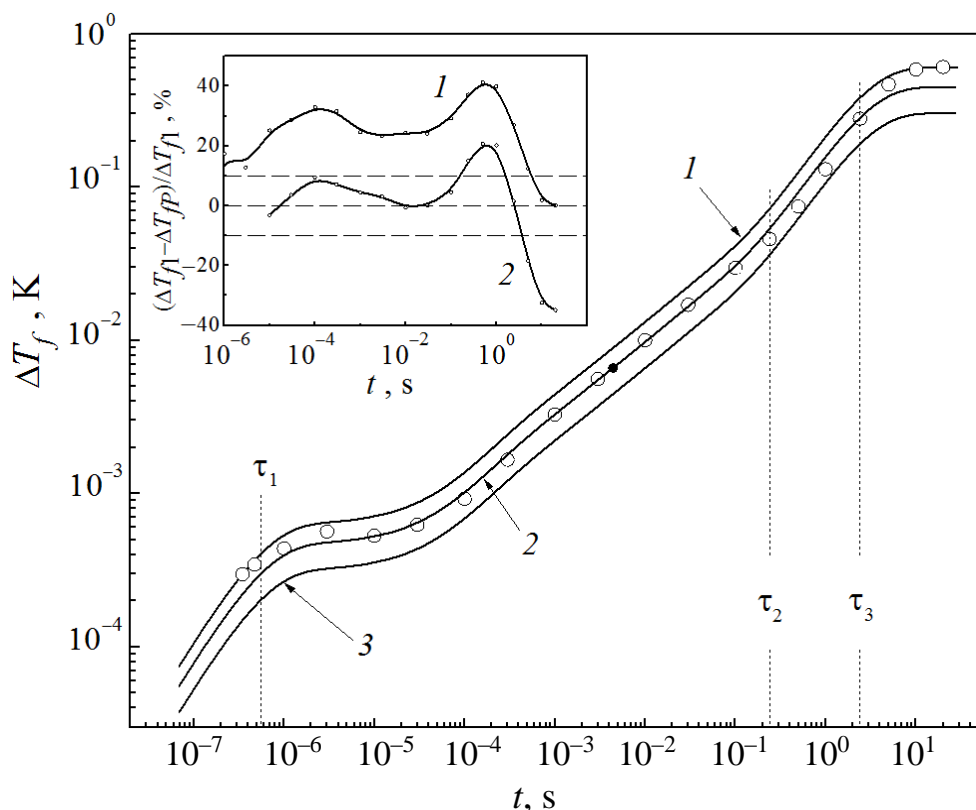
*Примечания:*  $c\rho_f$  и  $c\rho_s$  – удельная объемная теплоемкость материалов соответственно пленки и подложки;  $\lambda_s$  – теплопроводность материала подложки;  $\lambda_{fs}$  и  $\lambda_{st}$  – теплопроводность интерфейсов соответственно пленка–подложка и подложка–термостат;  $P_J$  – джоулева мощность нагрева пленки.

После включения модуляции средняя по времени мощность нагрева снижается, и периодические изменения температуры пленки происходят в окрестности кривой  $\Delta T_f(t)$ , соответствующей половинной мощности нагрева пленки  $P = 0.5P_0$ . Эти периодические колебания температуры регистрируются с помощью АЦП после установления в пленочной структуре квазистационарного теплопереноса.

В режиме одиночных импульсов мощности разной длительности отдельные участки при их сшивке воспроизводят полную кривую зависимости  $\Delta T_f(t)$ . В режиме последовательности прямоугольных импульсов при изменении длительности изменяется амплитуда и форма участков кривых (см. вставку на рис. 1). Физически это связано с разным распределением температуры в пленочной структуре в момент включения импульсов разной длительности.

Количественные различия амплитудных характеристик в широком временном диапазоне показаны на рис. 2. Как видно, отклонения амплитуд температурного отклика пленки в одно- и многоимпульсном режимах значительные и неодинаковые в разном временном масштабе. Поэтому численное моделирование процессов теплопереноса для определения значений тепловых кинетических коэффициентов должно осуществляться с учетом конкретной длительности импульсов. Это не принципиальное ограничение, но в общем случае оно усложняет процедуру получения численных значений теплопроводности подложки, поскольку требует выбора оптимальной длительности импульсов.

Отметим, что в режиме стационарного теплопереноса температурные амплитуды  $T_1 \ll T_2 \ll T_3$  соответствуют разностям температур, которые устанавливаются на интерфейсе пленка–подложка, на толщине подложки и на интерфейсе подложка–термостат, а постоянные времена  $\tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_3$  соответственно характеризуют времена релаксации теплового потока при его распространении от пленки через толщину подложки в термостат [1,3]. Знание величин температурных амплитуд и постоянных времени позволяет оценивать тепловые кинетические коэффициенты с помощью приближенных соотношений, а при использовании многоимпульсного режима – определять оптимальную длительность импульсов для оценки теплопроводности материала подложки по амплитуде отклика.

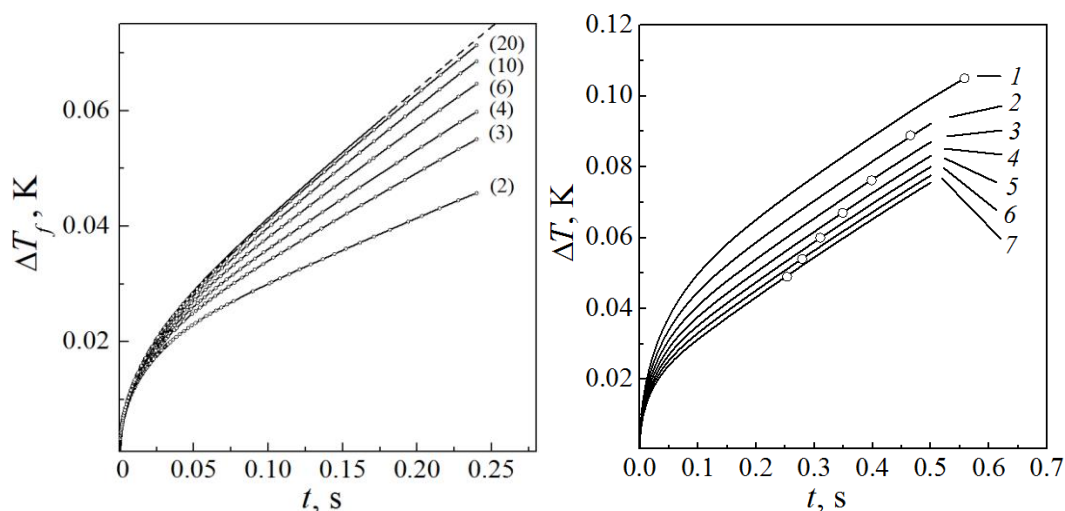


**Рис. 2.** Расчетные зависимости  $\Delta T_f(t)$ , соответствующие одноимпульсному режиму нагрева пленки при различных величинах мощности нагрева  $P$ : 1 –  $P_0$ , 2 –  $0.74P_0$ , 3 –  $0.5P_0$ ;  $\circ$  – амплитуды температурного отклика пленки в режиме последовательности прямоугольных импульсов в зависимости от их длительности. На вставке – относительные отклонения температурной амплитуды импульсов в многоимпульсном режиме от соответствующих значений в одноимпульсном режиме

Еще один способ измерений температурного отклика пленки, который можно реализовать с целью уменьшения различий в одно- и многоимпульсном режимах с помощью стандартного оборудования, – это использование прямоугольных импульсов мощности повышенной скважности. На рис. 3 приведены соответствующие данные. Длительность импульсов равна  $\sim \tau_2$ . Как видно, с повышением скважности импульсов амплитуда и форма участков кривых в многоимпульсном режиме приближается к пунктирной кривой, соответствующей одноимпульсному режиму. При этом для снижения различий до относительной величины в 6 или 1.5% необходима высокая скважность – соответственно 10 или 20. В этом случае длительность импульсов сравнима или даже превышает величину  $\tau_3$ , равную  $\sim 2.4$  s.

Рассмотрим пример, демонстрирующий возможность оценки теплопроводности поликристаллического  $\text{SrTiO}_3$  с использованием многоимпульсного режима. В зависимости от размера кристаллитов теплопроводность этого подложечного материала изменяется в довольно широких пределах [4,5] (см. также [6]).

Из данных рис. 4 видно, что значения  $\tau_2$  монотонно смещаются в соответствии с изменением теплопроводности материала. Тем не менее температурная амплитуда при фиксированной длительности зондирующих импульсов ( $t = 0.5$  s) хорошо «отслеживает» эти изменения.



**Рис. 3.** Временные зависимости температуры нагрева пленки в одноимпульсном режиме (штриховая кривая) и в режиме повторяющихся прямоугольных скважных импульсов мощности (скважность импульсов указана цифрами в скобках)

**Рис. 4.** Набор кривых временной зависимости температурного отклика пленки на импульсное излучение с длительностью 500 ms, соответствующих различной теплопроводности  $\lambda_s$ , W/m·K: 1 – 5, 2 – 6, 3 – 7, 4 – 8, 5 – 9, 6 – 10, 7 – 11;  $\circ$  – значения  $\tau_2$

В заключение отметим, что работа нестационарного метода в режиме воздействия на пленку последовательности прямоугольных импульсов ИК-мощности связана с более сложными неравновесными процессами распространения тепла в пленочной структуре по сравнению режимом однократного импульса. Поэтому для оценки теплопроводности материала подложки необходимо использовать теоретическое описание процесса с учетом конкретной длительности импульса. Подобная процедура контроля тепловых кинетических коэффициентов по амплитуде температурного отклика пленки при фиксированной длительности импульса может быть полезной для тестирования теплопроводности различных партий подложечного материала в заводских лабораториях. Обратим внимание также на то, что для оценки теплоемкости материала подложки используются импульсы большой длительности, в 5–10 раз превышающие  $\tau_3$ . В этом случае данные, полученные в двух режимах, практически совпадают, что позволяет для оценки численных значений тепловых кинетических коэффициентов воспользоваться приближенными соотношениями [1].

1. Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А.М. Гришин, С.И. Харцев, ЖТФ **72**, вып. 1, 117 (2002).
2. Ю.М. Николаенко, Ю.Г. Пашкевич, P. Lemmens, ПТЭ № 6, 133 (2002).
3. Ю.М. Николаенко, Д.О. Федюк, ФТВД **31**, № 2, 56 (2021).
4. M. Kotsugi, C. Mitsumata, H. Maruyama, T. Wakita, T. Taniuchi, K. Ono, M. Suzuki, N. Kawamura, N. Ishimatsu, M. Oshima, Appl. Phys. Express **3**, 013101 (2010).
5. D.G. Cahill, P.V. Braun, G. Chen, D.R. Clarke, S. Fan, K.E. Goodson, P. Keblinski, W.P. King, G.D. Mahan, A. Majumdar, H.J. Maris, S.R. Phillpot, E. Pop, L. Shi, Appl. Phys. Rev. **1**, 011305 (2014).
6. И.Г. Кожевников, Л.А. Новицкий, Теплофизические свойства материалов при низких температурах, Машиностроение, Москва (1982).

*Yu.M. Nikolaenko, D.O. Fedyuk, I.Yu. Reshidova*

# ESTIMATION OF KINETICAL HEAT COEFFICIENTS OF FILM STRUCTURES BY A NON-STATIONARY METHOD IN THE MODE OF SUBSEQUENT RECTANGULAR PULSES OF THE FILM HEATING (SIMULATION)

The characteristics of temperature response of a film to the effect of subsequent rectangular pulses of adsorbed capacity of infra-red (IR) radiation are studied. A measuring procedure is suggested that is realized with the standard equipment. The conditions are described that provide accurate evaluation of kinetic heat coefficients of film structures when the non-stationary method is applied to this mode. An example of measuring procedure organization is shown when heat conductivity of the substrate material is estimated on the basis of amplitude-time characteristics of thermal response of the film.

**Keywords:** non-stationary method, film structure, kinetic heat coefficients, heat conductivity, heat capacity

**Fig. 1.** Sections of time dependence of the film heating temperature in single-pulse mode ( $t < t_1$ ) and in the mode of subsequent rectangular pulses of power with intermittence factor 2 ( $t > t_1$ ). On the inset: the section of curve  $\Delta T_f(t)$  associated with continuous mode (curve 1) and multi-pulse mode (curve 2) after quasi-stationary heat transfer has been established in the film structure

**Fig. 2.** Calculated dependences  $\Delta T_f(t)$  related to single-pulse mode of film heating at varied heating capacity  $P$ : 1 –  $P_0$ , 2 –  $0.74P_0$ , 3 –  $0.5P_0$ ;  $\circ$  – amplitudes of temperature response of the film in the mode of subsequent rectangular pulses with respect to their duration. On the inset – relative deviations of the temperature amplitude of the pulses in multi-pulse mode from the related values in single-pulse mode

**Fig. 3.** Time dependences of the film heating temperature in single-pulse mode (dashed line) and in the mode of repeated rectangular intermittent pulses of capacity (intermittency factor of the pulses is marked by the numbers in brackets)

**Fig. 4.** Set of time dependences of film temperature response to pulse radiation of 500 ms in duration that are related to varied heat conductivity  $\lambda_s$ , W/m·K: 1 – 5, 2 – 6, 3 – 7, 4 – 8, 5 – 9, 6 – 10, 7 – 11;  $\circ$  – values of  $\tau_2$

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

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

## СВЯЗЬ ДЕТЕРМИНАНТА УСТОЙЧИВОСТИ С ОСНОВНЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ КАЛИБРОВОЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ. ИХ РОЛЬ В ОПИСАНИИ АНОМАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ СРЕДЫ

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

Статья поступила в редакцию 12 мая 2022 года

*Проведено сравнение методологий получения фундаментального термодинамического калибровочного соотношения методами прямого и внешнего дифференциальных исчислений. Показана связь калибровочного уравнения (точнее, его левой части) с детерминантом устойчивости. Продемонстрирована роль калибровочного соотношения (а значит, и детерминанта устойчивости) в обнаружении аномальных свойств среды.*

**Ключевые слова:** прямые и внешние дифференциальные формы, калибровочное соотношение, термодинамические коэффициенты, детерминант устойчивости, аномальные свойства вещества

### Введение

Описывая термодинамические свойства систем, необходимо основываться на фундаментальных принципах и уравнениях термодинамики, связывающих соответствующие термодинамические коэффициенты [1–12]. Следствием подобных действий являются калибровочное соотношение и форма так называемого детерминанта устойчивости [5–9,12]. Анализируя их вид, удобно исследовать свойства вещества, включая аномальные, в том числе характер фазовых переходов. При этом, очевидно, нужно опираться на определенные критерии, описывающие как наличие этих свойств, так и величины их количественных характеристик. Наряду с простыми, известными условиями, сигнализирующими о наличии термических и других аномалий, в статье показано, что проявление последних во многом связано с комплексным ангармонизмом. Авторы стремились если не определить основные причинно-следственные связи при нарушении непрерывности изменения свойств вещества, то, по крайней мере, выявить простые аналитические пути решения этой задачи.

### 1. Вывод фундаментального термодинамического калибровочного соотношения из первых принципов термодинамики

Рассмотрим 4-мерное пространство термодинамических переменных ( $T, S, P, V$ ). За независимые переменные примем термодинамические коор-

динаты  $(S, V)$ . Рассмотрим первый и второй дифференциалы термодинамической функции внутренней энергии. С учетом первого начала термодинамики будем иметь

$$dU(S, V) = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = TdS - PdV, \quad (1.1)$$

$$d^2U(S, V) = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V dS^2 + \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right]_S dVdS + \\ + \left[ \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right]_V dSdV + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S dV^2. \quad (1.2)$$

Из равенства коэффициентов при одинаковых дифференциалах в (1.1) следуют определения термодинамических сил:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (1.3)$$

Найдем производные от термодинамических сил по термодинамическим координатам. Для этого выполним повторное дифференцирование (1.1):

$$d(dU) = d^2U = dTdS + Td^2S - dPdV - Pd^2V. \quad (1.4)$$

Поскольку переменные  $S$  и  $V$  рассматриваются как независимые, имеем  $d^2S = d^2V = 0$ . В то же время термодинамические силы следует рассматривать как функции этих переменных. В этом контексте получаем

$$dT(S, V) = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S dV, \\ dP(S, V) = \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S dV.$$

Подставляя данные дифференциалы в (1.4), будем иметь

$$d^2U = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V dS^2 + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S dVdS - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V dSdV - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S dV^2. \quad (1.5)$$

Сравнивая уравнения (1.5) и (1.2), определяем связи

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V; \quad \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S; \\ \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right]_S = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S; \quad \left[ \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right]_V = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V. \quad (1.6)$$

Условие полноты пфафовой формы

$$\left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right]_S = \left[ \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right]_V \quad (1.7)$$

дает нам равенство, известное как одно из соотношений Максвелла:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V. \quad (1.8)$$

Исследуем поведение изолированной термодинамической системы с применением методологии внешних дифференциальных форм. Запишем внешние дифференциалы функции  $U(S, V)$  (используя, как и выше, первое начало термодинамики):

$$\tilde{d}U(S, V) \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \tilde{d}S + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \tilde{d}V = T\tilde{d}S - P\tilde{d}V, \quad (1.9)$$

$$\begin{aligned} \tilde{d}^2U(S, V) \equiv & \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \tilde{d}S \wedge \tilde{d}S + \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right]_S \tilde{d}V \wedge \tilde{d}S + \\ & + \left[ \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right]_V \tilde{d}S \wedge \tilde{d}V + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \tilde{d}V \wedge \tilde{d}V. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Из последних выражений можно получить соотношения, аналогичные (1.5):

$$\begin{aligned} \tilde{d}^2U(S, V) = & \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \tilde{d}S \wedge \tilde{d}S + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \tilde{d}V \wedge \tilde{d}S - \\ & - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \tilde{d}S \wedge \tilde{d}V - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \tilde{d}V \wedge \tilde{d}V. \end{aligned} \quad (1.11)$$

В соответствии с правилами обращения с внешними дифференциальными формами можно записать, что

$$\begin{aligned} \tilde{d}^2U &= 0, \\ \tilde{d}U \wedge \tilde{d}U &= (\tilde{d}U)^2 = 0, \\ \tilde{d}S \wedge \tilde{d}S &= 0, \quad \tilde{d}V \wedge \tilde{d}V = 0, \\ \tilde{d}S \wedge \tilde{d}V &= -\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S. \end{aligned}$$

Таким образом, условие полноты функции  $U(S, V)$  в виде (1.7) и следующее из него соотношение Максвелла (1.8) получено иным способом.

С другой стороны, применяя к (1.9) оператор внешнего дифференцирования  $\tilde{d}$ , будем иметь

$$\tilde{d}(\tilde{d}U) = \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S - \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V = 0. \quad (1.12)$$

При выполнении условия  $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V \neq 0$  калибровочное соотношение (1.12) можно переписать в следующем эквивалентном виде:

$$\frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = 1. \quad (1.13)$$

Это же калибровочное равенство, исходя из уравнения Максвелла (1.8), может быть преобразовано с использованием терминологии якобианов (при условии  $\partial(P, V) / \partial(V, S) \neq 0$ ). Разделив левую часть упомянутого уравнения на правую, получим соотношение

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1. \quad (1.14)$$

Равносильность равенств (1.13) и (1.14) доказывается следующим образом. Зависимыми переменными в этом случае являются  $T(P, V)$  и  $S(P, V)$ . В терминах внешних дифференциальных форм они представляют собой 0-формы, внешние дифференциалы которых (1-формы) запишутся так:

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

На основе этих 1-форм составляем 2-форму вида

$$\begin{aligned} \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S &= \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \tilde{d}P + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \tilde{d}V \right] \wedge \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \tilde{d}P + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \tilde{d}V \right] = \\ &= \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_P - \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \right] \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Разделив первую и последнюю части (1.15) на 2-форму  $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V$ , получим равенство

$$\frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)}. \quad (1.16)$$

Равенство единице якобиана из (1.16) может быть доказано путем преобразования равного ему отношения 2-форм из (1.13).

Отметим, что вышеприведенное уравнение нарушается для аномальных случаев (см. ниже). В подразделе 5 аналогичным образом показывается справедливость обратного калибровочного соотношения.

## 2. Связь детерминанта устойчивости с прямым и обратным калибровочными соотношениями

Рассматривая правую часть соотношения (1.5) как квадратичную форму, определим нижеследующую величину, составленную из ее коэффициентов:

$$D_y \equiv \begin{vmatrix} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V & \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ -\left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V & -\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \end{vmatrix} \equiv \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)}. \quad (2.1)$$

Данный определитель называется детерминантом устойчивости и характеризует термодинамическое равновесие системы. Используя методологию якобианов, приведем его к диагональной форме.

С одной стороны,

$$\begin{aligned} D_y &= \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(V, T)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, V)} = \\ &= -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{V} \cdot \frac{K_T}{C_V}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

с другой –

$$\begin{aligned} D_y &= \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(S, -P)}{\partial(S, -P)} = \frac{\partial(S, -P)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, -P)} = \\ &= -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{V} \cdot \frac{K_S}{C_P}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Если использовать калибровочное соотношение (1.14), то в результате аналогичных преобразований получим иное выражение для детерминанта устойчивости:

$$\begin{aligned} D_y &= \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(S, V)} = \\ &= -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{1}{V^2 \alpha_P \alpha_S}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Последовательно приравнявая результаты (2.2), (2.3) и (2.4), находим такие связи между термодинамическими коэффициентами:

$$\frac{C_P}{C_V} \cdot \frac{K_T}{K_S} = 1, \quad (2.5)$$

$$-TV \frac{K_S \alpha_P \alpha_S}{C_P} = 1, \quad (2.6)$$

$$-TV \frac{K_T \alpha_P \alpha_S}{C_V} = 1. \quad (2.7)$$

Очевидно, что из выражений (2.6) и (2.7) автоматически следует (2.5).

Отметим, что получение (2.2) и (2.3) основано на применении так называемых «условных единиц» [10,12], одна из которых обусловлена калибровочным соотношением (1.14). Легко показать (см. подраздел 5), что при использовании условной единицы вида  $\partial(V, P)/\partial(V, P) \equiv 1$ , находим соотношение (2.4), тогда как, опираясь на условную единицу  $\partial(T, S)/\partial(T, S) \equiv 1$  будем иметь другое равенство.

Запишем важное соотношение, определяющее детерминант устойчивости через параметры ангармонизма [5]:

$$D_y = \frac{T}{V^2} \cdot \frac{\gamma_G}{\alpha_P}. \quad (2.8)$$

Выражение (2.8) легко выводим из (2.4) с использованием полученной ранее в [7] формулы, определяющей параметр Грюнайзена

$$\gamma_G = -\frac{1}{T\alpha_S}. \quad (2.9)$$

### 3. Связь калибровочных соотношений с термодинамическими коэффициентами

В работе [12] на основе фундаментального калибровочного соотношения, записанного в виде отношения 2-форм, получены разнообразные важные связи между термодинамическими коэффициентами, включая и ангармонические. Выпишем их:

$$1 = \frac{C_P - C_V}{PVT\alpha_P\beta_V}, \quad (3.1)$$

$$1 = \frac{C_P - C_V}{TVK_T\alpha_P^2}, \quad (3.2)$$

$$P\beta_V = K_T\alpha_P, \quad (3.3)$$

$$1 = \frac{C_V\gamma_G}{VK_T\alpha_P}, \quad (3.4)$$

$$\frac{PVT\alpha_S\beta_V}{C_V} = -1, \quad (3.5)$$

$$\frac{\alpha_S}{\alpha_P} + \frac{\beta_S}{\beta_V} = 1, \quad (3.6)$$

$$\frac{\alpha_P}{\alpha_S} \cdot \frac{\beta_S}{\beta_V} = -\frac{C_P}{C_V}, \quad (3.7)$$

$$1 = -\frac{C_V}{TVP\alpha_S\beta_V}, \quad (3.8)$$

$$1 = \frac{C_P}{TVP\alpha_P\beta_S}, \quad (3.9)$$

$$\frac{K_TC_P\alpha_S}{PC_V\beta_S} = -1, \quad (3.10)$$

$$\frac{K_T\alpha_P}{P\beta_V} = 1, \quad (3.11)$$

$$\frac{C_P\alpha_S\beta_V}{C_V\alpha_P\beta_S} = -1, \quad (3.12)$$

$$1 = -\frac{C_V}{TV\alpha_S\alpha_PK_T}. \quad (3.13)$$

#### 4. Условия проявления аномальных свойств вещества

Выпишем последовательно все соотношения Максвелла, аналогичные (1.8), которые могут быть получены на основании повторного дифференцирования соответствующих термодинамических функций (потенциалов) [1,2,6,13,14]:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad (4.1)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (4.2)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (4.3)$$

Перепишем теперь все уравнения Максвелла с использованием: – якобианов:

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = -\frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)}, \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, P)}, \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} = -\frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)}, \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)}; \quad (4.7)$$

– внешних дифференциальных форм:

$$\frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} = -\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}, \quad (4.8)$$

$$\frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S} = \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}, \quad (4.9)$$

$$\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = -\frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}, \quad (4.10)$$

$$\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}. \quad (4.11)$$

На основе этих равенств при определенных условиях легко получаем фундаментальное термодинамическое соотношение

$$\frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \equiv \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1. \quad (4.12)$$

Нарушение условия (4.12) есть проявление аномальных свойств системы. Исследуем этот вопрос более последовательно.

При получении фундаментального термодинамического тождества (4.12) исходя из (4.4)–(4.6), предполагаем, что правые части упомянутых равенств не равны нулю. Скорее всего, равенство нулю этих правых частей эквивалентно нарушению калибровочного соотношения, однако такой тезис, в принципе, нуждается в строгом доказательстве.

Преобразуем правую часть (4.4), опираясь на методологию якобианов:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(P,V)}{\partial(S,V)} &= \frac{\partial(P,V)}{\partial(S,V)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)} = \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,T)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,V)} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)} = \\ &= \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,T)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(S,V)} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T \alpha_P K_T}{C_V}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

С другой стороны, преобразуя этот же якобиан с использованием других условных единиц, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(P,V)}{\partial(S,V)} &= \frac{\partial(P,V)}{\partial(S,V)} \cdot \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,S)} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)} = \\ &= \frac{\partial(P,V)}{\partial(V,T)} \cdot \frac{\partial(P,S)}{\partial(S,V)} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,S)} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,S)} = \\ &= \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,S)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)} = \\ &= \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = P T \frac{\beta_V K_S}{K_T C_P}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Аналогично преобразуем правые части (4.5)–(4.7) к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,P)} &= \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,P)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)} = \frac{\partial(V,P)}{\partial(P,T)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,P)} = \\ &= \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \frac{T V \alpha_P}{C_P}, \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,P)} &= \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,P)} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)} = \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(S,P)} = \\ &= \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,P)} = \frac{P V T \beta_V}{K_T C_P}, \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial(V,P)}{\partial(S,P)} = \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,P)} \cdot \frac{\partial(S,V)}{\partial(S,V)} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)} = \frac{P V T \beta_V}{K_S C_V}. \quad (4.17)$$

Так же поступаем с якобианом

$$\begin{aligned} \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} &= \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)} = \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,T)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,V)} = \\ &= \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P (-1) \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \alpha_P K_T. \end{aligned} \quad (4.18)$$

К выявлению аномальных свойств вещества с позиций внешних дифференциальных форм можно подойти таким образом. Допустим, выполняется равенство

$$\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V = 0. \quad (4.19)$$

Поделим (4.19) на  $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V \neq 0$  и произведем следующие вычисления:

$$\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = P\beta_V = 0. \quad (4.20)$$

Если поделить левую часть (4.19) на  $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V \neq 0$ , то получим

$$\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V\alpha_P = 0. \quad (4.21)$$

Поделив это же равенство на  $\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V \neq 0$ , будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} &= \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P} = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} = \\ &= \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, V)} = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, V)} = 0. \end{aligned} \quad (4.22)$$

При условии, что в последнем равенстве  $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = 0$ , первая дробь становится неопределенностью вида  $0/0$ . Будем рассматривать случай, когда эта неопределенность равна единице. Тогда

$$1 \cdot \frac{(-1)}{\partial(P, S) / \partial(T, S)} \cdot \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, V)} = - \frac{(\partial P / \partial V)_S}{(\partial P / \partial T)_S} = \frac{K_S}{PV\beta_S} = 0. \quad (4.23)$$

Если же  $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S \neq 0$ , то (4.22) превращается в тождество  $0 = 0$ .

В то же время для такого случая ( $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V = 0$ ) мы вправе говорить о наличии аномальных свойств вещества, поскольку нарушается фундаментальное калибровочное тождество. Соответственно нарушаются и все выведенные ранее из него соотношения для термодинамических коэффициентов.

## 5. Обсуждение и замечания

Продемонстрируем, каким образом можно идентифицировать аномалии и фазовые переходы в системе термодинамическими методами. Для этого предлагаем опираться на определенные условия, связанные с нарушением калибровочного соотношения  $\partial(T, S) / \partial(P, V) = 1$ , включающего температуру и энтропию, а также с различиями в коэффициентах, составляющих детерминант устойчивости в разных формулировках. В частности, последнее проявляется в изменении знака  $D_y$ . В нормальном состоянии  $D_y > 0$ , и любое нарушение этого есть аномалия (при  $D_y = 0$  наблюдается критическое состояние) [17,18].

Отметим, что основные определения и принципы использования внешних дифференциальных форм – это определения форм степени  $p$ , их внешнего дифференцирования (действием оператора  $\tilde{d}$ ), внешнего умножения с учетом его антикоммутативности и обращения в ноль  $p$ -формы при повторном действии оператора  $\tilde{d}$  [1,2,9–12]. Формальный переход от прямых дифференциальных форм к внешним можно осуществить путем замены оператора  $d$  на  $\tilde{d}$ , а обычного умножения дифференциалов функций – на внешнее умножение. При этом имеет место аналогия соответственно со скалярным и векторным произведениями векторов.

С точки зрения геометрии смысл якобиана (функционального определителя) двух переменных  $\partial(u, v) / \partial(x, y)$  состоит в том, что его абсолютная величина дает коэффициент изменения элементарной площадки при переходе от  $(u, v)$ -плоскости к  $(x, y)$ -плоскости [14]. При этом соблюдается инвариант площади  $dS(u, v) = dS(x, y)$ . Закон преобразования задается системой уравнений в рамках бесконечно малых 1-го порядка. В прямом дифференциальном исчислении такая система имеет вид

$$\begin{cases} du(x, y) = \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy, \\ dv(x, y) = \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)_x dy, \end{cases} \quad (5.1)$$

а в методологии внешних дифференциальных форм –

$$\begin{cases} \tilde{d}u(x, y) = \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \tilde{d}x + \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \tilde{d}y, \\ \tilde{d}v(x, y) = \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \tilde{d}x + \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)_x \tilde{d}y. \end{cases} \quad (5.2)$$

В схеме векторного анализа формулы (5.1) и (5.2) примут вид

$$\begin{pmatrix} du \\ dv \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\partial u / \partial x)_y & (\partial u / \partial y)_x \\ (\partial v / \partial x)_y & (\partial v / \partial y)_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix}, \quad (5.3)$$

$$\begin{pmatrix} \tilde{d}u \\ \tilde{d}v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\partial u / \partial x)_y & (\partial u / \partial y)_x \\ (\partial v / \partial x)_y & (\partial v / \partial y)_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{d}x \\ \tilde{d}y \end{pmatrix}. \quad (5.4)$$

Следовательно, переход от одной площадки к другой можно записать так:

$$dS(u, v) = |J| dx dy = |J| \tilde{d}x \tilde{d}y. \quad (5.5)$$

При этом  $dS \neq du dv$ , но в то же время  $dS = \tilde{d}u \wedge \tilde{d}v$ . Последнее равенство отражает глубокий смысл векторного исчисления с точки зрения внешнего дифференциального исчисления.

Самым известным случаем дилатометрической аномалии является аномалия жидкой фазы воды, проявляющаяся при температурах ниже  $4^{\circ}\text{C}$  [14]. В этом случае изобарический коэффициент теплового расширения становится отрицательным ( $\alpha_P < 0$ ), в то время как в нормальном состоянии (при температурах выше  $4^{\circ}\text{C}$ )  $\alpha_P > 0$ .

Таким образом, производная  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  в точке  $4^{\circ}\text{C}$  меняет знак. При этом с понижением температуры, начиная с  $4^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T < 0$ ), удельный объем увеличивается, а плотность уменьшается согласно законам  $V_2 = V_1[1 + \alpha_P(T)\Delta T]$  и  $\rho_2 = \rho_1[1 - \alpha_P(T)\Delta T]$ . Подчеркнем, что формулы, отражающие изменения соответствующих величин, выполняются лишь при малых изменениях температуры.

Существуют и другие материалы, имеющие отрицательный коэффициент теплового расширения [15,16]. В частности, члены семейства  $\text{AM}_2\text{O}_8$ , где  $A = \text{Zr}, \text{Hf}$ ,  $M = \text{Mo}, \text{W}$ . Например, вольфрамат циркония  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  сжимается при повышении температуры в интервале от  $-272.85$  до  $777^{\circ}\text{C}$ . К подобным веществам, обладающим тензорным характером термического коэффициента расширения, относится германат меди и железа  $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ , имеющий моноклинную структуру. Он имеет отрицательный коэффициент теплового расширения в диапазоне от  $-233.15$  до  $-73.15^{\circ}\text{C}$  в определенном направлении, тогда как в других направлениях этот коэффициент положительный.

Борат стронция и меди  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  в направлении  $c$  в интервале температур  $76.85\text{--}121.85^{\circ}\text{C}$  имеет  $\alpha_P < 0$ . Этот материал при  $T_c = 121.85^{\circ}\text{C}$  претерпевает структурный фазовый переход (как считается, 2-го рода).

Докажем соотношение

$$\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = 1, \quad (5.6)$$

которое, очевидно, может выполняться только при условии  $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S \neq 0$ . Независимыми переменными в этом случае следует считать  $(T, S)$ , тогда как 0-формами выступают функции  $P(T, S)$  и  $V(T, S)$ . Построим из 0-форм 1-формы

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

$$\tilde{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \tilde{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \tilde{d}S.$$

На основании этих 1-форм определяем 2-форму

$$\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V = \left[ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \tilde{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \tilde{d}S \right] \wedge \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \tilde{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \tilde{d}S \right] =$$

$$\begin{aligned}
 &= \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \tilde{d}T \wedge \tilde{d}T + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S + \\
 &+ \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \tilde{d}S \wedge \tilde{d}T + \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \tilde{d}S \wedge \tilde{d}S = \\
 &= 0 + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S + 0 = \\
 &= \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_T - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \right] \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S.
 \end{aligned}$$

Если разделить (формально) обе части последнего уравнения на не равную нулю 2-форму  $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S$ , можно сделать вывод о равенстве (эквивалентности) отношения 2-форм и якобиана. Равенство последнего единице и подтверждает истинность соотношения (5.6).

### Выводы

Разработаны простые, но достаточно эффективные аналитические методы, позволяющие описать степень аномальности свойств вещества при помощи величины отклонения якобиана, входящего в калибровочное соотношения, от единицы. В будущем планируем представить сравнение с экспериментальными данными.

### Приложение

#### Определение калибровочного соотношения на базе термодинамических функций

Запишем внешние дифференциалы энтальпии, свободной энергии Гельмгольца, свободной энергии Гиббса в их родных переменных:

$$\tilde{d}W(S, P) = T\tilde{d}S + V\tilde{d}P, \quad (\text{П1})$$

$$\tilde{d}F(T, V) = -S\tilde{d}T - P\tilde{d}V, \quad (\text{П2})$$

$$\tilde{d}\Phi(T, P) = -S\tilde{d}T + V\tilde{d}P. \quad (\text{П3})$$

Поддействуем на равенства (П1)–(П3) слева оператором внешнего дифференцирования. При этом в левых частях указанных равенств будем иметь нули (вследствие того, что для любой функции  $\tilde{d}(\tilde{d}f) = 0$ ), а в правых – 2-формы. В результате получаем

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S - \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V = 0 \quad (\text{П4})$$

или, после перенесения второго слагаемого в правую часть:

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V. \quad (\text{П5})$$

При условии  $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V \neq 0$  уравнение (П5) можно переписать с использованием условной дроби, а именно:

$$\frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} = 1. \quad (\text{П6})$$

Как показано в данной работе (см. формулу (4.12)), равенство (П6) представляет собой фундаментальное калибровочное соотношение, выраженное в терминах внешних дифференциальных форм.

Аналогичным образом при условии  $\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S \neq 0$  приходим к равенству единице условной дроби, обратной вышеприведенной:

$$\frac{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V}{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S} = 1. \quad (\text{П7})$$

Очень легко может быть доказана связь условных дробей в (П6) и (П7) с якобианами:

$$\frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)}, \quad (\text{П8})$$

$$\frac{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V}{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)}. \quad (\text{П9})$$

Очевидно, при определенных условиях они взаимно обратны:

$$\frac{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V} = 1 : \frac{\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V}{\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S}. \quad (\text{П10})$$

Отметим, что выполнение равенства (П10) говорит об отсутствии в системе аномалий.

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. Д.А. Червинский, В.В. Шелест. Проблемы искусственного интеллекта № 4(23), 22 (2021).
12. А.В. Христов, Д.А. Червинский, В.В. Шелест, ФТВД **32**, № 1, 78 (2022).
13. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
14. Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, Наука, Москва (1972).
15. Дж.Ф. Най, Физические свойства кристаллов, Мир, Москва (1967).
16. Д.Р. Лид, Справочник CRC по химии и физике, Бока-Ратон, CRC Press (2009).
17. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
18. В.К. Семенченко, Избранные главы теоретической физики, Просвещение, Москва (1966).

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

# CONNECTION OF DETERMINANT OF STABILITY TO BASIC THERMODYNAMICAL RELATION. THEIR ROLE IN DESCRIPTION OF AN ANOMALOUS MEDIUM STATE

The methods of derivation of fundamental thermodynamical calibration relation with using direct and external differential forms are compared. The connection between calibration equation and determinant of stability has been shown. The role of calibration relation and determinant of stability has been demonstrated in finding the anomalous medium properties.

**Keywords:** direct and external differential forms, calibration relation, thermodynamical coefficients, determinant of stability, anomalous matter properties

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

А.Е. Рыбалка, В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник

## ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НЕИДЕАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ НАЛИЧИЕМ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ

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

Статья поступила в редакцию 5 апреля 2022 года

*Рассмотрены особенности естественной оптической активности неидеальных кристаллических структур: молекулярного кристалла с точечными дефектами и слоистой сверхрешетки со случайным замещением ее слоев слоями ориентационно-разупорядоченного молекулярного кристалла. В частности, изучена зависимость вращательной способности от концентрации структурных дефектов в исследуемых кристаллических решетках для различных частотных интервалов. Выполнено численное моделирование частотной дисперсии в экситонной области энергетического спектра.*

**Ключевые слова:** неидеальная кристаллическая структура, естественная оптическая активность, экситонный резонанс, энергетический спектр, приближение виртуального кристалла

### Введение

В настоящее время имеется большое количество сложных кристаллических комплексов (идеальных и неидеальных), которые являются оптически активными вследствие особенностей структуры или оптической активности входящих в их состав молекул [1,2]. Устанавливать эти особенности и учитывать эффекты пространственной дисперсии в поляризационных измерениях спектральных характеристик нелинейных оптических процессов позволяет изучение гиротропных характеристик соответствующих сред. Гиротропия часто является единственно возможным способом определения некоторых стерео- и кристаллохимических параметров хиральных систем, а также тонких деталей строения соответствующих пространственно диспергирующих структур [3].

Реальные кристаллические системы всегда содержат структурные дефекты, поэтому интерпретация экспериментальных данных, выявление соответствующих механизмов гиротропии и понимание их особенностей требуют развития микротeorии, учитывающей указанные несовершенства. В настоящей работе на основе экситонной теории естественной оптической активности молекулярных кристаллов [4] выполнено численное моделирование зависимости важной количественной характеристики гиротропии – враща-

тельной способности – неидеального тернарного молекулярного кристалла от концентрации дефектов структуры и ее частотной дисперсии в экситонной области спектра.

Особый интерес представляет исследование гиротропии неидеальных многослойников. Методика учета особенностей зависимости оптических характеристик от концентрации дефектов в одномерных (1D) неидеальных сверхрешетках разработана в [5]. Она оказалась полезной при моделировании композитных материалов с заданными параметрами без учета пространственной дисперсии. В то же время учет пространственной дисперсии дает возможность расширить спектр изучаемых явлений и рассматривать такие эффекты, как естественная оптическая активность, которая выступает важным инструментом исследования неидеальных гиротропных фотонных кристаллов.

Предметом данной работы также является изучение неидеальной 1D-сверхрешетки – многослойника с произвольным числом подрешеток, одна из которых оптически активная, причем толщины слоев значительно больше характерных масштабов пространственной дисперсии. Применительно к естественной оптической активности исследуемой системы это означает, что для нахождения удельного угла вращения плоскости поляризации света достаточно знания лишь слоевых удельных углов и концентрации инородных слоев (при их наличии). Предложенный в работе подход дает возможность устанавливать связь слоевого удельного угла вращения с такими микропараметрами среды, как дипольный, квадрупольный, магнитодипольный моменты структурной единицы, а также экситонными характеристиками. В исследуемом случае в качестве гиротропной подрешетки выбран дитионат калия  $K_2S_2O_6$ . Причем данная подрешетка случайным образом замещается на слои модельного ориентационно-разупорядоченного молекулярного кристалла.

Представленные в работе результаты расширяют возможности моделирования оптически активных композитных материалов.

### 1. Теоретическая модель

Согласно работам [6,7] угол вращения плоскости поляризации света должен равняться  $\hat{\Pi}\rho(\omega) \equiv \langle \rho(\omega) \rangle = \rho(\omega, \{C\})$ , где  $\hat{\Pi}$  – оператор конфигурационного усреднения [8] по всевозможным вариациям положений структурных дефектов в исследуемой системе, действующий на конфигурационно зависимую функцию  $\rho(\omega)$ ;  $\{C\} \equiv C_1, C_2, \dots, C_r$  – концентрации дефектов.

1. Изучим подробнее особенности вращательной способности неидеального молекулярного кристалла и ее частотной дисперсии в экситонной области энергетического спектра в рамках одноуровневой модели, обусловленные наличием дефектов в структуре. Для конкретизации проблемы рассмотрим топологически упорядоченную кристаллическую систему с примитивной кубической решеткой, в узлах которой случайным образом расположены два сорта изотопических молекул и вакансии. В этом случае, как следует из формулы (12) в [9], справедливо равенство

$$C_1 + C_2 + C_v = 1, \quad (1)$$

где  $C_1$ ,  $C_2$  – концентрации изотопических молекул соответственно первого (основного) и второго (примесного) сортов,  $C_v$  – концентрация вакансий.

Для рассматриваемой неидеальной структуры выражение для  $\rho(\mathbf{s}, \omega)$  переходит в соотношение для  $\rho(\mathbf{s}, \omega, C_1, C_2, C_v)$ , которое учитывает зависимость этой величины от концентрации дефектов [9]. Для системы с примитивной решеткой данное выражение после несложных преобразований в рамках микроскопического подхода [10,11] с учетом (1) приобретает вид

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{s}, \omega, C_1, C_2, C_v) = & \frac{2A}{\hbar c^2} (\hbar \omega)^2 \left[ C_2 (\hbar^2 \omega^2 - E_1^2) + (1 - C_2 - C_v) (\hbar^2 \omega^2 - E_2^2) - \right. \\ & - 2(1 - C_2 - C_v) C_2 (E_1 W^{11} + E_2 W^{22}) + \\ & + (1 - C_2 - C_v) C_2 (W^{12} + W^{21}) (E_1 + E_2) \left. \right] \left[ (\hbar^2 \omega^2 - E_1^2) (\hbar^2 \omega^2 - E_2^2) - \right. \\ & - 2(\hbar^2 \omega^2 - E_1^2) E_2 W^{22} C_2 - 2(\hbar^2 \omega^2 - E_2^2) E_1 W^{11} (1 - C_2 - C_v) + \\ & \left. + 4E_1 E_2 (1 - C_2 - C_v) C_2 (W^{11} W^{22} - W^{12} W^{21}) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $c$  – скорость света;  $A = i \frac{2\pi}{v_0} [\mathbf{s} \times \mathbf{P}_{0f}]^l s^p Q_{0f}^{pl}$ , где величины  $\mathbf{P}_{0f}$  и  $Q_{0f}^{pl}$

– матричные элементы соответственно операторов дипольного момента молекулы и производной по  $\mathbf{k}$  оператора фурье-образа плотности тока данной молекулы (для всех изотопических молекул эти величины практически одинаковы);  $E_1$ ,  $E_2$  – энергии возбуждения молекул соответственно первого и второго сортов;  $W^{\nu\mu}$  – фурье-образ (при  $\mathbf{k} = 0$ ) матрицы резонансного межмолекулярного взаимодействия, соответствующей кулоновскому взаимодействию молекул  $\nu$ -го и  $\mu$ -го сортов. Для изотопических молекул с хорошей точностью можно полагать  $W^{11} \approx W^{22} \approx W^{12} \approx W^{21} \approx 0.7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [12].

2. Рассмотрим бинарный ориентационно-разупорядоченный молекулярный кристалл, слои которого случайным образом замещают подрешетки исследуемой неидеальной фотонной 1D-структуры. В данном случае каждый из индексов  $\nu$  и  $\mu$  принимает лишь два значения:  $\nu, \mu = 1$ , что соответствует молекулам основного вещества, и  $\nu, \mu = 2$ , что соответствует ориентационно-разупорядоченным молекулам. Матрицы  $A^{\nu\mu}$  и  $W^{\nu\mu}$ , а также энергия возбуждения молекул  $E_\nu$  удовлетворяют соотношениям  $A^{11} \neq A^{22} \neq A^{12} \neq A^{21}$ ,  $W^{11} = W^{22} \neq W^{12} \approx W^{21}$ ,  $E_1^{\text{ex}} = E_2^{\text{ex}} = E$ . Причем  $C_1 + C_2 = 1$ , где  $C_1$ ,  $C_2$  – концентрации соответственно молекул основного вещества и ориентационно-разупорядоченных молекул. Таким образом, в данном случае, записывая локальную функцию в одноузельном приближении [8,9,13], получаем (с учетом  $C_1 = 1 - C_2$ ) следующее микроскопическое выражение для вращательной способности ориентационно-разупорядоченного молекулярного кристалла с примитивной решеткой:

$$\begin{aligned} \rho^{\text{or}}(\mathbf{s}, \omega, C_1, C_2) = & 2\hbar \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \left\{ A^{11} (1 - C_2) \left[ (\hbar^2 \omega^2 - E^2) - 2C_2 E W^{22} \right] + \right. \\ & + 2A^{22} C_2 \left[ (\hbar^2 \omega^2 - E^2) - 2(1 - C_2) E W^{11} \right] + \\ & + E(1 - C_2) C_2 (W^{12} + W^{21}) (A^{12} + A^{21}) \left. \right\} \left\{ \left[ \hbar^2 \omega^2 - E^2 - 2(1 - C_2) E W^{11} \right] \times \right. \\ & \times \left. \left[ \hbar^2 \omega^2 - E^2 - 2C_2 E W^{22} \right] - 4(1 - C_2) C_2 E^2 W^{12} W^{21} \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (3)$$

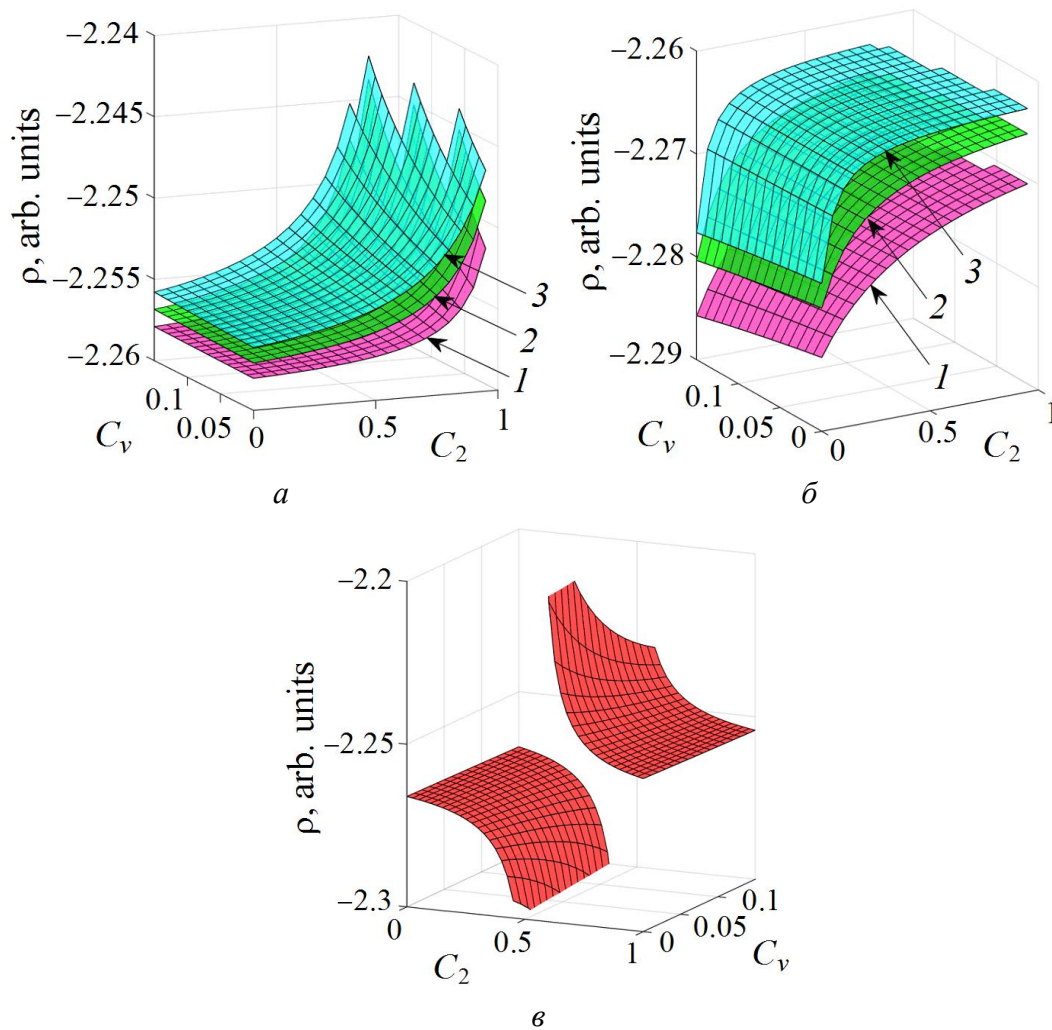
## 2. Результаты и обсуждение

1. В рамках одноуровневой модели проведем рассмотрение особенностей  $\rho(\mathbf{s}, \omega, C_1, C_2, C_v)$ , обусловленных наличием дефектов в структуре топологически упорядоченной кристаллической системы с примитивной кубической решеткой, в узлах которой случайным образом расположены два сорта изотопических молекул и вакансии с концентрациями соответственно  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_v$ . Диапазон изменения значений концентраций  $C_v$  ограничен условием устойчивости соответствующей кристаллической структуры (конкретный расчет предельной величины  $C_v$  для каждого отдельного случая определяется типом химической связи, меж- и внутримолекулярным взаимодействием молекул [14]). Полагаем, что для исследуемой модельной структуры  $C_v \in (0, 0.15)$ .

Для конкретизации проблемы рассмотрим (с учетом  $C_1 = 1 - C_2 - C_v$ ) вращательную способность  $\rho(\mathbf{s}, \omega, C_2, C_v)$  модельного молекулярного кристалла со случайной изотопической заменой молекул (например, атомов водорода на атомы дейтерия в структуре бензола) в интервале  $\hbar\omega$  вблизи типичных [12] для данного соединения молекулярных энергий возбуждения:  $E_1 = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ,  $E_2 = 3.0033 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Выполним численный расчет зависимости вращательной способности от концентрации дефектов структуры в исследуемом неидеальном молекулярном кристалле в экситонной области энергетического спектра вблизи энергий возбуждения молекул  $E_1$ ,  $E_2$  при различных значениях  $\hbar\omega$  (рис. 1, а, б).

Результаты расчета показывают, что для рассматриваемой системы имеются частотные области, которым соответствуют существенно различные зависимости вращательной способности от  $C_2$ ,  $C_v$ . В частности, из полученных графиков на рис. 1, а, б следует, что при удалении  $\hbar\omega$  от энергий возбуждения  $E_1$ ,  $E_2$  с увеличением концентрации  $C_2$  для  $\hbar\omega < E_1$  поверхности  $\rho(C_2, C_v)$  иллюстрируют резкий рост. В то же время для  $\hbar\omega > E_2$  они становятся более пологими, т.е. концентрационная зависимость вращательной способности от структурных дефектов слабеет. С другой стороны, при малых

$C_2$  для  $\hbar\omega < E_1$  оптическая активность менее чувствительна к изменению концентрации  $C_2$ , а для  $\hbar\omega > E_2$  график указывает на резкое убывание  $\rho(C_2, C_v)$ .



**Рис. 1.** Зависимость вращательной способности от концентрации дефектов структуры в исследуемом неидеальном молекулярном кристалле в экситонной области спектра для поверхностей 1, 2 и 3 при  $\hbar\omega$ , соответственно равных,  $\times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ : а – 2.9994, 2.9996, 2.9998; б – 3.0035, 3.0040, 3.0050; в – при  $\hbar\omega = 3.0015$

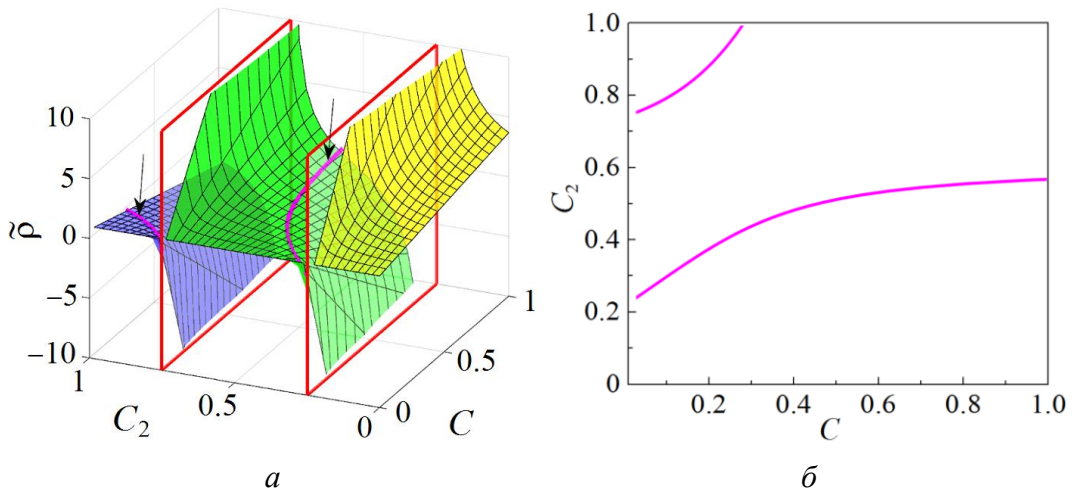
Что касается роли вакансий в исследуемой системе, естественная оптическая активность оказывается более чувствительной к изменению  $C_v$  для частотной области  $\hbar\omega < E_1$ , чем для  $\hbar\omega > E_2$ . На этот факт указывает и график на рис. 1,в, который отражает поведение функции  $\rho(\omega, C_2, C_v)$  при значениях  $\hbar\omega$  внутри интервала  $(E_1, E_2)$ . Появление сингулярности для определенных значений концентраций  $C_2, C_v$  структурных дефектов свидетельствует о наличии экситонного резонанса в системе.

2. В рассматриваемом неидеальном фотонном 1D-кристалле  $\langle \rho(\omega) \rangle$  является функцией как концентрации  $C$  инородных слоев, так и концентрации

содержащихся в них структурных дефектов – ориентационно-разупорядоченных молекул  $C_2$ . Таким образом, для данного случая выражение (4.4) в [8], определяющее функцию  $\langle \rho(\omega) \rangle$ , приобретает вид

$$\langle \rho(\omega) \rangle = N \sum_{\alpha=1}^{\sigma} \left[ \rho_{\alpha}(\omega) a_{\alpha} + a_{\alpha} \sum_{\mu(\alpha)=1}^{r(\alpha)} \Delta \rho_{\alpha}^{\mu(\alpha)}(\omega) C_{\alpha}^{\mu(\alpha)} \right], \quad (4)$$

где  $N$  – число элементарных ячеек рассматриваемой сверхрешетки;  $\alpha$  – номер подрешетки данного фотонного 1D-кристалла;  $r(\alpha)$  – число групп слоев в  $\alpha$ -й подрешетке;  $\mu(\alpha)$  нумерует группы слоев, имеющих одинаковый физико-химический состав, а следовательно, и одинаковый удельный угол вращения, равный  $\rho_{\alpha}^{\mu(\alpha)}$ ;  $\Delta \rho_{\alpha}^{\mu(\alpha)} = \rho_{\alpha}^{\mu(\alpha)} - \rho_{\alpha}$ ;  $C_{\alpha}^{\mu(\alpha)}$  – концентрации слоев соответствующей группы, отличных от слоев толщины  $a_{\alpha}$  базового вещества по составу. Первое слагаемое в уравнении (4) – угол вращения плоскости поляризации света идеальной 1D-сверхрешетки, составленной из слоев базового вещества. Второе слагаемое обусловлено разупорядочением слоев сверхрешетки по составу.



**Рис. 2.** Зависимость удельного угла вращения плоскости поляризации света  $\tilde{\rho}$  в исследуемой неидеальной сверхрешетке от концентраций слоевых дефектов (инородных слоев)  $C$  и точечных дефектов ориентационно-разупорядоченного молекулярного кристалла  $C_2$  (а). Стрелки указывают на линии нулей функции  $\tilde{\rho}(C, C_2)$  (а). Линии нулей  $\tilde{\rho}(C, C_2) = 0$  приведены для следующих значений параметров,  $\times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ :  $\hbar\omega = 5.71$ ,  $E = 5.0$ ,  $W^{11} = 0.8$ ,  $W^{12} = 0.66$  (б)

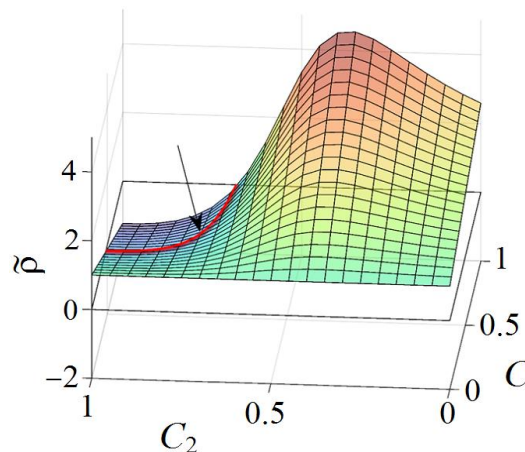
Применительно к исследуемому гиротропному фотонному кристаллу с переходом к безразмерной величине  $\tilde{\rho}(\omega, C_2, C) \equiv \rho(\omega) / N a \rho$  ( $a$  – толщина слоя базового вещества) выражение (4) для исследуемой 1D-сверхрешетки трансформируется к виду [14]:

$$\tilde{\rho}(\omega, C_2, C) = 1 + C \frac{\rho^{\text{ог}} - \rho}{\rho}, \quad (5)$$

где  $\rho^{\text{ог}}$  – удельный угол вращения в примесном слое (модельном молекулярном кристалле), представлен формулой (3);  $\rho$  – удельный угол вращения плоскости поляризации света в слое базового вещества (дитионата калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ). Следует отметить, что в более ранних работах авторов (см., напр., [15]) изучена зависимость оптической активности от концентрации либо инородных слоев, либо точечных дефектов при фиксированном значении концентрации примесных слоев.

После соответствующих преобразований выражения для  $\rho^{\text{ог}}$  (3), полученного в рамках микроскопического подхода [9], выражение (5) для угла вращения плоскости поляризации света  $\tilde{\rho}(\omega)$  принимает вид

$$\tilde{\rho}(\omega, C, C_2) = [1 + B(\omega)] C \frac{-C_2^2 + C_2 A_1(\omega) + D_1(\omega)}{C_2^2 + C_2 A_2(\omega) + D_2(\omega)}. \quad (6)$$



**Рис. 3.** Концентрационная зависимость удельного угла вращения плоскости поляризации света  $\tilde{\rho}(C, C_2)$  в исследуемой неидеальной сверхрешетке для следующих значений параметров,  $\times 10^4 \text{ см}^{-1}$ :  $\hbar\omega = 5.71$ ,  $E = 5.0$ ,  $W^{11} = 0.8$ ,  $W^{12} = 0.72$ . Стрелка указывает на линию нулей функции  $\tilde{\rho}(C, C_2)$

При определенных значениях безразмерных величин  $A_{1,2}(\omega)$ ,  $D_{1,2}(\omega)$ ,  $B(\omega)$  (их явный вид приведен в приложении) знаменатель выражения (6) обращается в нуль, и, следовательно, появляется область сингулярности вращательной способности на данной частоте. Для дитионата калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$  имеем  $\hbar\omega = 5.71 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ,  $\rho = 25 \text{ deg} \cdot \text{см}^{-1}$  [16]. Отметим, что в отличие от случаев, представленных в [17] и подразделе 1 данной работы, в которых частоты варьируются в окрестности экситонной зоны, в исследуемом случае частота задана [см. 16], а варьируемыми параметрами модельной структуры являются

величины межмолекулярного резонансного взаимодействия  $W^{\nu\mu}$  и энергия возбуждения молекул  $E_{\nu}$ .

Из выполненных выше расчетов следует, что при определенных концентрациях дефектов  $C$ ,  $C_2$  и значениях величин  $E$ ,  $W^{11}$ ,  $W^{12}$  данной фотонной 1D-структуры величина угла вращения плоскости поляризации электромагнитной волны  $\tilde{\rho}$  не только обращается в нуль (и структура перестает быть оптически активной), но и становится отрицательной, т.е. направление вращения плоскости поляризации изменяется на противоположное. Последнее означает, что в данных условиях левовращающий кристалл переходит в правовращающий, и наоборот. Заметим, что этот вывод имеет место не для любых значений параметров. Графически концентрационная зависимость удельного угла вращения плоскости поляризации света  $\tilde{\rho}(C, C_2)$  в исследуемой неидеальной сверхрешетке представлена на рис. 2,а (при наличии сингулярности) и на рис. 3.

### Заключение

В работе выполнено исследование особенностей вращательной способности неидеального молекулярного кристалла и ее частотной дисперсии в экситонной области спектра, обусловленных наличием дефектов структуры. Полученный результат представляет интерес, поскольку позволяет объяснять частотную дисперсию оптической активности и устанавливать связь экспериментально измеряемой величины удельного угла вращения с микрохарактеристиками среды. В настоящее время известно большое количество сложных органических комплексов и полимеров, которые являются оптически активными вследствие особенностей структуры или оптической активности входящих в их состав молекул [16,18].

Изучена также зависимость угла поворота плоскости поляризации света в неидеальном многослойнике от концентрации структурных дефектов – инородных слоев и точечных дефектов (ориентационно-разупорядоченных молекул). В данном исследовании впервые показана такая особенность гиротропии неидеального фотонного 1D-кристалла, как возможность изменения направления вращения плоскости поляризации электромагнитной волны, обусловленная разупорядочением системы.

Благодаря значительному прогрессу в теории оптических свойств идеальных и неидеальных структур, разнообразию функциональных свойств и широкой области применения исследование подобных композиционных материалов достаточно актуально [18–20].

### Приложение

Явный вид безразмерных величин  $A_{1,2}(\omega)$ ,  $D_{1,2}(\omega)$ ,  $B(\omega)$  в соотношении (6):

$$A_1(\omega) = -1 + \left( \hbar^2 \omega^2 - E^2 \right) \left[ 2E \left( W^{11} - W^{22} \right) + (2\hbar / \rho) (\omega / c)^2 \left( A^{11} - A^{22} \right) \right] \times$$

$$\times \left\{ (2\hbar/\rho)(\omega/c)^2 E \left[ (A^{12} + A^{21})(W^{12} + W^{21}) - 2(W^{11}A^{22} + W^{22}A^{11}) \right] + \right. \\ \left. + 4E^2(W^{12}W^{21} - W^{11}W^{22}) \right\}^{-1}, \quad (6.1)$$

$$D_1(\omega) = \left\{ \left[ 2EW^{11} + (2\hbar/\rho)(\omega/c)^2 A^{11} \right] (\hbar^2\omega^2 - E^2) - (\hbar^2\omega^2 - E^2)^2 \right\} \times \\ \times \left\{ (2\hbar/\rho)(\omega/c)^2 E \left[ (A^{12} + A^{21})(W^{12} + W^{21}) - 2(W^{11}A^{22} + W^{22}A^{11}) \right] + \right. \\ \left. + 4E^2(W^{12}W^{21} - W^{11}W^{22}) \right\}^{-1}, \quad (6.2)$$

$$A_2(\omega) = -1 + \frac{(\hbar^2\omega^2 - E^2)(W^{22} - W^{11})}{2E(W^{11}W^{22} - W^{12}W^{21})}, \quad (6.3)$$

$$D_2(\omega) = \frac{2EW^{11}(\hbar^2\omega^2 - E^2) - (\hbar^2\omega^2 - E^2)^2}{4E^2(W^{11}W^{22} - W^{12}W^{21})}, \\ B(\omega) = \frac{b(\omega)}{4E^2(W^{11}W^{22} - W^{12}W^{21})}, \quad (6.4)$$

где

$$b(\omega) = \left\{ (2\hbar/\rho)(\omega/c)^2 E \left[ (A^{12} + A^{21})(W^{12} + W^{21}) - 2(W^{11}A^{22} + W^{22}A^{11}) \right] + \right. \\ \left. + 4E^2(W^{12}W^{21} - W^{11}W^{22}) \right\}.$$

1. V.A. Kizel', Sov. Phys. Usp. **28**, 1015 (1985).
2. J.R. Mohrig, C.N. Hammond, P.F. Schatz, Techniques in Organic Chemistry, W.H. Freeman and Company (2010), p. 209–210.
3. Ф.И. Федоров, Теория гиротропии, Наука и техника, Минск (1976).
4. В.М. Агранович, Теория экситонов, Наука, Москва (1968).
5. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, Photonic Crystals: Optical Properties, Fabrication and Applications, W.L. Dahl (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., New York (2011), p. 183–200.
6. H. Ehrenreich, L. Schwartz, in: Solid State Physics, H. Ehrenreich, D. Turnbull, F. Seitz (Eds.), Academic Press, New York (1976), vol. 31, p. 149.
7. И.М. Лифшиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пастур, Введение в теорию неупорядоченных систем, Наука, Москва (1982).
8. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennik, Theory of Optically Active Imperfect Composite Materials. Selected Topics, LAMBERT Academic Publishing, Colne (2012), p. 52.
9. А.Е. Рыбалка, В.В. Румянцев, С.А. Федоров, Мониторинг. Наука и технологии № 2 (44), 79 (2020).
10. А.С. Давыдов, Теория молекулярных экситонов, Наука, Москва (1968).

11. Н.Е. Каменоградский, Труды Института экспериментальной и теоретической метрологии № 4 (61), 22 (1976).
12. В.Л. Броуде, Э.И. Раиба, Е.Ф. Шека, Спектроскопия молекулярных кристаллов, Энергоиздат, Москва (1981).
13. В.В. Румянцев, С.А. Федоров, М.В. Проскуренко, ЖТФ **84**, вып. 10, 79 (2014).
14. А.М. Стоунхэм, Теория дефектов в твердых телах. Т. 2, Наука, Москва (1978).
15. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennik, Superlattices and Microstruct. **51**, 86 (2012).
16. В.А. Кизель, В.И. Бурков, Гиротропия кристаллов, Наука, Москва (1980).
17. А.Е. Рыбалка, В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник, Оптика и спектроскопия **129**, 871 (2021).
18. A.J. Ryan, R.A.L. Jones, Materials Today **11**, № 7–8, 21 (2008).
19. Chun Zhang, D.E. Hirt, Polymer **48**, 6748 (2007).
20. V. Rumyantsev, S. Fedorov, M. Proskurenko, Journal of Optoelectronics Engineering **1**, 19 (2013).

A.Ye. Rybalka, V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennik

## STRUCTURE DEFECT DETERMINED FEATURES OF OPTICAL ACTIVITY OF IMPERFECT MOLECULAR CRYSTALS

Specific features of natural optical activity of imperfect crystal structures are considered: a molecular crystal containing point defects and a layered superlattice with random substitution of the layers with the layers of orientation disordered molecular crystal. In particular, the relation of rotatory power and the concentration of the structure defects in the studied crystal lattices for different frequency ranges. Frequency dispersion in the exciton range of the energy spectrum is numerically modeled.

**Keywords:** imperfect crystal structure, natural optical activity, exciton resonance, energy spectrum, virtual crystal approximation

**Fig. 1.** Structure defect concentration dependence of the rotatory power in the studied imperfect molecular crystal in the exciton frequency range for surfaces 1, 2 and 3 at  $\hbar\omega$ , respectively equal to,  $\times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ :  $a - 2.9994, 2.9996, 2.9998$ ;  $\delta - 3.0035, 3.0040, 3.0050$ ;  $\epsilon - \text{at } \hbar\omega = 3.0015$

**Fig. 2.** Relation of the specific rotation angle of the plane of light polarization  $\tilde{\rho}$  in the studied imperfect superlattice to the concentration of layer defects (epigene layers)  $C$  and point defects of orientation disordered molecular crystal  $C_2$  ( $a$ ). The arrows mark zero lines of function  $\tilde{\rho}(C, C_2)$  ( $a$ ). Zero lines  $\tilde{\rho}(C, C_2) = 0$  are drawn for the following parameters,  $\times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ :  $\hbar\omega = 5.71, E = 5.0, W^{11} = 0.8, W^{12} = 0.66$  ( $\delta$ )

**Fig. 3.** Concentration dependence of the specific angle of rotation of the light polarization plane  $\tilde{\rho}(C, C_2)$  in the studied imperfect superlattice for the following parameters,  $\times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ :  $\hbar\omega = 5.71, E = 5.0, W^{11} = 0.8, W^{12} = 0.72$ . The arrow marks the zero line of function  $\tilde{\rho}(C, C_2)$

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

Ю.А. Паладян<sup>1</sup>, В.В. Румянцев<sup>1</sup>, С.А. Федоров<sup>1</sup>,  
А.А. Абрамов<sup>2</sup>, Yutao Yue<sup>2</sup>

## РАСПРОСТРАНЕНИЕ СВЕТА В НЕСОВЕРШЕННОМ 1D-ФОТОННОМ КРИСТАЛЛЕ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>Institute of Deep Perception Technology, JITRI, China

Статья поступила в редакцию 20 апреля 2022 года

*Рассмотрены особенности распространения электромагнитного возбуждения в неидеальном 1D-фотонном кристалле. В рамках приближения виртуального кристалла (ПВК) выполнено численное моделирование зависимости ширины нижней запрещенной энергетической зоны данных структур от концентрации структурных дефектов.*

**Ключевые слова:** энергетический спектр, неидеальный 1D-фотонный кристалл, приближение виртуального кристалла

### Введение

В настоящее время достаточно интенсивно изучается распространение электромагнитных волн в различных фотонных структурах и волноводах [1–4], в тонких пленках и слоистых кристаллических средах (например, в сверхрешетках на основе кремния и жидкого кристалла [5–7]). Актуальность этих исследований обусловлена, с одной стороны, потребностью твердо-тальной электроники в различных слоистых структурах с заданными свойствами, а с другой – достижениями технологий, позволяющими методом эпитаксии выращивать из молекулярных пучков тонкие пленки и периодические структуры с контролируемыми характеристиками.

Общая теория оптических волн в анизотропных кристаллах, в том числе составленных из макроскопических слоев, рассмотрена в [8]. В работе [7] выполнены расчеты запрещенных фотонных зон кристалла, составленного из чередующихся слоев кремния и жидкого кристалла. Логика дальнейшего развития теории слоистых структур требует рассмотрения более сложных систем – сверхрешеток с произвольным числом инородных (примесных) слоев (страйпов). При этом значительный интерес представляет исследование зависимости энергетического спектра неидеальных сверхрешеток от концентрации соответствующих дефектов, позволяющее расширить возможности моделирования свойств указанных систем, создавать слоистые

материалы с заданными характеристиками. Распространенным методом расчета квазичастичных состояний в неупорядоченных средах является приближение виртуального кристалла [9,10], которое заключается в замене конфигурационно зависимых параметров гамильтониана задачи на их конфигурационно усредненные значения. Оно позволяет выявлять трансформацию энергетического спектра и соответствующих оптических характеристик, обусловленную изменением концентрации дефектов в неидеальных структурах.

В данной работе рассмотрено распространение света в неидеальных одномерных (1D) фотонных кристаллах, представленных как слоистой сверхрешеткой, так и пленкой – квазидвумерным массивом полос-страйпов. Причем слои (в случае пленки – страйпы) исследуемых структур варьируются и по составу, и по толщине (ширине страйпа). В рамках ПВК исследованы особенности зависимости ширины нижайшей запрещенной энергетической зоны исследуемых сверхрешеток – однородных слоев (страйпов) Si и анизотропных слоев (страйпов) нематического жидкого кристалла (ЖК) – от концентрации структурных дефектов.

### 1. Ширина нижайшей запрещенной энергетической зоны неидеального многослойника

Исследование трансформации энергетического спектра и соответствующих оптических характеристик, обусловленной изменением концентрации дефектов в неидеальной Si–ЖК многослойной структуре, проведем методом ПВК в рамках теоретической модели [11]. Конфигурационно зависимыми тензорами в этом случае являются тензоры диэлектрической  $\hat{\epsilon}_{n\alpha}$  и магнитной  $\hat{\mu}_{n\alpha}$  проницаемости и параметры решетки  $a_{n\alpha}$  (толщины слоев). Данные параметры для исследуемой неидеальной сверхрешетки представим, используя случайные величины  $\eta_{C(T)n\alpha}^v$  ( $\eta_{C(T)n\alpha}^v = 1$ , если в узле  $n\alpha$  кристаллической цепочки находится слой  $v(\alpha)$ -го сорта (толщины),  $\eta_{C(T)n\alpha}^v = 0$  – в ином случае):

$$\begin{pmatrix} \hat{\epsilon}_{n\alpha} \\ \hat{\mu}_{n\alpha} \end{pmatrix} = \sum_{v(\alpha)=1}^{s(\alpha)} \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}_{\alpha}^{v(\alpha)} \\ \hat{\mu}_{\alpha}^{v(\alpha)} \end{pmatrix} \eta_{C,n\alpha}^{v(\alpha)}, \quad a_{n\alpha} = \sum_{v(\alpha)=1}^{r(\alpha)} a_{\alpha}^{v(\alpha)} \eta_{T,n\alpha}^{v(\alpha)}, \quad (1)$$

где  $s(\alpha)$ ,  $r(\alpha)$  – число сортов слоев в  $\alpha$ -й подрешетке, отличающихся друг от друга соответственно по составу и толщине. В рамках ПВК расчет энергетического спектра неидеальной сверхрешетки по аналогии с квазичастичным подходом осуществляется путем следующей замены:  $\hat{\epsilon} \rightarrow \langle \hat{\epsilon} \rangle$ ,  $\hat{\mu} \rightarrow \langle \hat{\mu} \rangle$ ,  $a_{n\alpha} \rightarrow \langle a_{n\alpha} \rangle$  (угловые скобки обозначают процедуру конфигурационного усреднения). Таким образом, из выражения (1) в соответствие с [11–13] следует, что:

$$\begin{pmatrix} \langle \hat{\epsilon}_{n\alpha} \rangle \\ \langle \hat{\mu}_{n\alpha} \rangle \end{pmatrix} = \sum_{v(\alpha)=1}^{s(\alpha)} \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}_{\alpha}^{v(\alpha)} \\ \hat{\mu}_{\alpha}^{v(\alpha)} \end{pmatrix} C_{C,\alpha}^{v(\alpha)}, \quad \langle a_{n\alpha} \rangle = \sum_{v(\alpha)=1}^{r(\alpha)} a_{\alpha}^{v(\alpha)} C_{T,\alpha}^{v(\alpha)}. \quad (2)$$

При этом усредненная величина периода решетки имеет вид

$$\langle d_n \rangle = \sum_{\alpha=1}^{\sigma} \sum_{v(\alpha)=1}^{r(\alpha)} a_{\alpha}^{v(\alpha)} C_{T,\alpha}^{v(\alpha)} \equiv d \{ C_{T,\alpha}^{v(\alpha)} \},$$

где  $C_{C,\alpha}^{v(\alpha)}$ ,  $C_{T,\alpha}^{v(\alpha)}$  – концентрации примесных слоев  $v(\alpha)$ -го сорта в  $\alpha$ -й под-решетке при варьировании слоев соответственно по составу (индекс  $C$ ) и по толщине (индекс  $T$ );  $\sum_{v(\alpha)} C_{C(T),\alpha}^{v(\alpha)} = 1$ .

«Восстановление» в результате конфигурационного усреднения трансляционной симметрии приводит [11] к соотношению для фурье-амплитуд  $\mathbf{f}_{K,p}^{(E,H)}$  электромагнитного поля

$$\left[ \chi + \left( K + p \frac{2\pi}{d \{ C_{\alpha}^{v(\alpha)} \}} \right) \mathbf{e}_z \right] \begin{pmatrix} \mathbf{f}_{K,p}^{(H)} \\ \mathbf{f}_{K,p}^{(E)} \end{pmatrix} = \frac{\omega}{c} \begin{bmatrix} -\sum_l \hat{\varepsilon}_l \mathbf{f}_{K,p-l}^{(E)} \\ \sum_l \hat{\mu}_l \mathbf{f}_{K,p-l}^{(H)} \end{bmatrix}, \quad (3)$$

Которое определяет нормальные моды электромагнитных волн, распространяющихся в соответствующей «периодической» среде.

Для простоты и конкретизации ограничимся распространением света вдоль нормали к слоям (вдоль оси  $z$ ,  $\chi = 0$ ) в двухподрешеточной немагнитной Si-ЖК свержрешетке, ( $\hat{\mu} = \hat{I}$  – единичная матрица). Причем слои ЖК нематической фазы оптически одноосные:  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{\perp} (\delta_{ix} \delta_{xj} + \delta_{iy} \delta_{yj}) + \varepsilon_{\parallel} \delta_{iz} \delta_{zj}$ . Таким образом, очевидно, что для рассматриваемой геометрии процесса ( $\mathbf{K} \parallel z$ ) компоненты  $\varepsilon_{\parallel}$  тензора  $\hat{\varepsilon}$  в конечных формулах не фигурируют. Кроме того, вслед за [8] полагаем, что  $K$  близки к значениям, определяемым условием Брэгга:

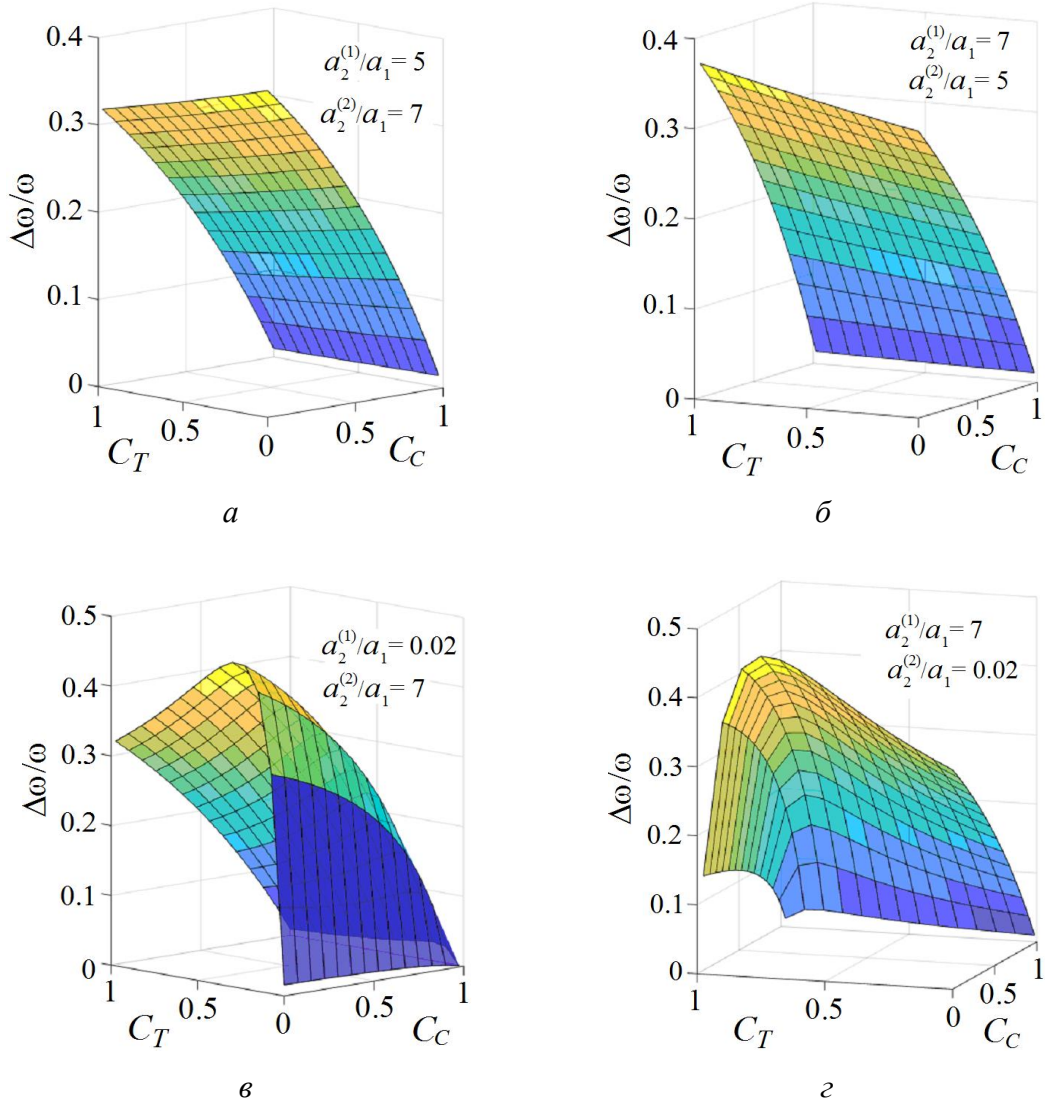
$$\left| K - \frac{2\pi}{d} \right| \approx K, \quad c^2 K^2 \approx \omega^2 \varepsilon_0. \quad (4)$$

В этом случае основной вклад в системе уравнений (3) дают амплитуды  $\mathbf{f}_{K,p}^{(E,H)}$  при  $p = 0, -1$  (что соответствует резонансу между этими составляющими плоских волн). Для  $\mathbf{f}^{(E)} = (f_x^{(E)}, f_y^{(E)}, 0)$  и  $\mathbf{f}^{(H)} = (f_x^{(H)}, f_y^{(H)}, 0)$  уравнения (3) принимают вид

$$\begin{bmatrix} K^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon^{(0)} & -\frac{\omega^2 \varepsilon^{(1)}}{c^2} \\ -\frac{\omega^2 \varepsilon^{(-1)}}{c^2} & \left( K - \frac{2\pi}{d \{ C_{T,\alpha}^{v(\alpha)} \}} \right)^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon^{(0)} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{f}_{K,0}^{(E)} \\ \mathbf{f}_{K,-1}^{(E)} \end{pmatrix} = 0, \quad (5)$$

где фурье-компоненты  $\varepsilon_l$  диэлектрической проницаемости обозначим следующим образом:  $\varepsilon_{l=0} \equiv \varepsilon^{(0)}$ ,  $\varepsilon_{l=\pm 1} \equiv \varepsilon^{(\pm 1)}$ . Дисперсионные соотношения  $\omega_{\pm} = \omega(K)$  определяются условием равенства нулю детерминанта системы уравнений (5):

$$\left( K^2 - \frac{\omega(K)^2}{c^2} \varepsilon^{(0)} \right) \left[ \left( K - \frac{2\pi}{d \{C_{T,\alpha}^{v(\alpha)}\}} \right)^2 - \frac{\omega(K)^2}{c^2} \varepsilon^{(0)} \right] - \left( \frac{\omega(K)^2}{c^2} \left| \varepsilon^{(1)} \right| \right)^2 = 0. \quad (6)$$



**Рис. 1.** Зависимость относительной ширины  $\Delta\omega/\omega$  нижней запрещенной энергетической зоны исследуемой неидеальной 1D-сверхрешетки от концентраций  $C_C$ ,  $C_T$  примесных слоев по составу и толщине: а, б – для однопорядковых значений относительной толщины  $a_2^{(1)}/a_1$  и  $a_2^{(2)}/a_1$  соответственно основного и примесного слоев; в, г – соответственно для  $a_2^{(1)}/a_1 \ll a_2^{(2)}/a_1$  и  $a_2^{(1)}/a_1 \gg a_2^{(2)}/a_1$

Корни  $\omega_{\pm} = \omega(K)$  уравнения (6) определяют границы спектральной полосы: при частотах  $\omega_-(K) < \omega < \omega_+(K)$  (запрещенная энергетическая зона) корни комплексные, электромагнитные волны затухающие (брэгговское отражение), частоты  $\omega < \omega_-$ ,  $\omega > \omega_+$  соответствуют распространяющимся волнам.

В дальнейшем полагаем, что Si-слои исследуемой сверхрешетки случайным образом заменяются на ЖК-слои, а слои второй (ЖК) подрешетки варьируются по толщине. Обозначим концентрацию и диэлектрическую проницаемость основного вещества (матрицы) в первой и второй подрешетках соответственно как  $C_1^{(1)}$ ,  $\varepsilon_1^{(1)} \equiv \varepsilon_1$  и  $C_2^{(1)}$ ,  $\varepsilon_2^{(1)} \equiv \varepsilon_{\perp}$ , а примеси –  $C_1^{(2)} \equiv C_C$ ,  $\varepsilon_1^{(2)} = \varepsilon_2^{(1)} \equiv \varepsilon_{\perp}$  и  $C_2^{(2)} \equiv C_T$ ,  $\varepsilon_2^{(2)} = \varepsilon_2^{(1)} \equiv \varepsilon_{\perp}$ . Для кремния  $\varepsilon_1 = 11.7$ , а в качестве нематического ЖК возьмем соединение 4-бутил-4'-метоксиназоксипбензол с  $\varepsilon_{\perp} = 2.4$  [14]). Причем  $C_1^{(1)} + C_C = 1$ ,  $C_1^{(1)} = 1 - C_C$ ,  $C_2^{(1)} + C_T = 1$ ,  $C_2^{(1)} = 1 - C_T$ .

Несложные преобразования (с учетом  $|\varepsilon^{(-1)}| = |\varepsilon^{(1)}|$ ) позволяют получить следующее соотношение для ширины нижней запрещенной энергетической зоны  $\Delta\omega_1 = |\omega_+ - \omega_-|$ :

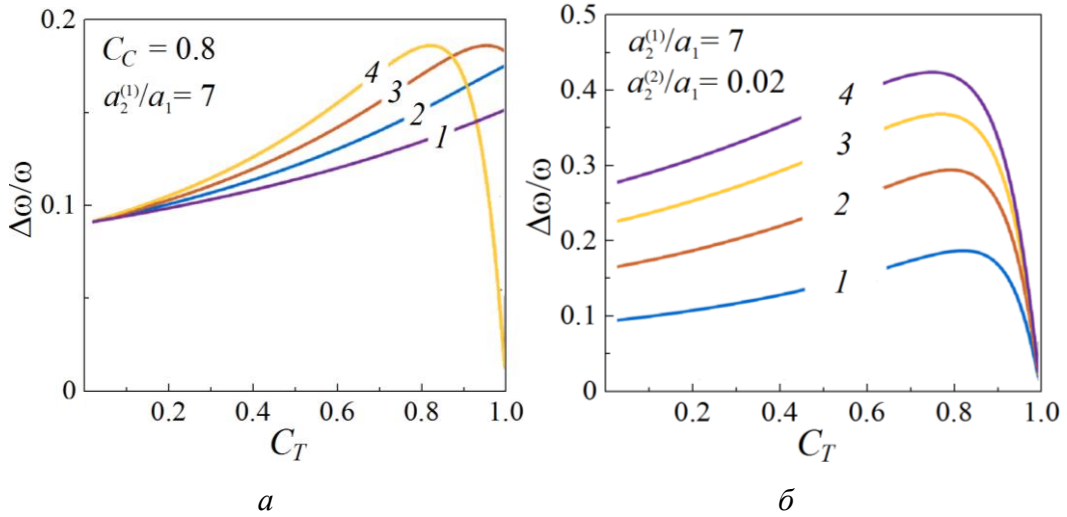
$$\Delta\omega_1/\omega = |\varepsilon^{(1)}(C_C, C_T)| / |\varepsilon^{(0)}(C_C, C_T)|, \quad (7)$$

которое определяется соответствующими коэффициентами фурье-разложения  $\varepsilon^{(0)}, |\varepsilon^{(1)}|$ :

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(0)} &= \left\{ [(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_1)C_C + \varepsilon_1]a_1 + \varepsilon_{\perp} \left[ a_2^{(1)} + (a_2^{(2)} - a_2^{(1)})C_T \right] \right\} / d(C_T), \\ |\varepsilon^{(1)}| &= \frac{1}{\pi} \left| \varepsilon_1 + (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_1)C_C - \varepsilon_{\perp} \right| \sin \frac{\pi a_1}{d(C_T)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Период  $d(C_T)$  виртуальной решетки, зависящий от концентрации примесных слоев, имеет вид:  $d(C_T) = a_1 + a_2^{(1)} + (a_2^{(2)} - a_2^{(1)})C_T$ .

Форма поверхностей, отражающих зависимость относительной ширины  $\Delta\omega_1/\omega$  нижней запрещенной энергетической зоны исследуемого неидеального многослойника от концентрации  $C_C$ ,  $C_T$  структурных дефектов, определяется соотношением величин  $a_2^{(1)}/a_1$  и  $a_2^{(2)}/a_1$ . Как следует из сравнения приведенных на рис. 1, а, б и в, г графиков  $\frac{\Delta\omega_1}{\omega}(C_C, C_T)$ , важен фактор различия этих величин – чем больше разница в толщине основного и примесного слоев ЖК-подрешетки, тем более немонотонными становятся поверхности (рис. 2, а), вплоть до появления пиков максимума при соответствующих значениях  $C_T$  (для различных концентраций  $C_C$  примесных слоев в Si-подрешетке). Причем при большой разнице величин  $a_2^{(1)}/a_1$  и  $a_2^{(2)}/a_1$  в ЖК-подрешетке пик максимума тем острее, чем меньше  $C_C$  в Si-подрешетке (рис. 2, б).



**Рис. 2.** Поведение функции  $\frac{\Delta\omega_1}{\omega}(C_C, C_T)$  в зависимости от величины  $a_2^{(2)}/a_1$  (а) и от различных значений концентрации  $C_C$  примесных слоев в Si-подрешетке при большой разнице величин  $a_2^{(1)}/a_1$  и  $a_2^{(2)}/a_1$  (б): а: –  $a_2^{(2)}/a_1 = 3$  (кривая 1), 2 (2), 1 (3), 0.02 (4); б: –  $C_C = 0.8$  (1), 0.6 (2), 0.4 (3), 0.2 (4)

## 2. Распространение электромагнитного возбуждения в неидеальной квазидвумерной 1D-структуре

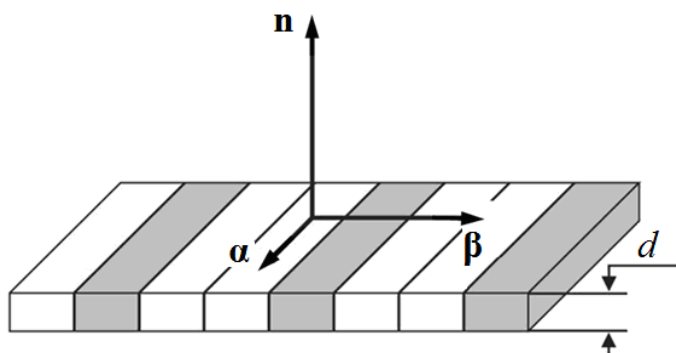
Рассмотрим локализованные в слое ТМ-моды электромагнитного поля, которые в общем случае генерируются магнитной и электрической поляризациями  $m_\alpha$ ,  $\Pi_n$ ,  $\Pi_\beta$  и описываются неоднородными волнами, экспоненциально убывающими от границы слоя. Здесь  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\mathbf{n}$  – используемый базис:  $\mathbf{n}$  – вектор нормали к пленке,  $\beta$  – орт вдоль волнового вектора  $\mathbf{q}$  поля частоты  $\omega$ , орт  $\alpha = \beta \times \mathbf{n}$  (представлен на рис. 3). Причем длинноволновое поле ( $\lambda \gg d$ ) вне слоя толщины  $d$  не зависит от деталей кристаллической структуры и распределения поляризации по толщине пленки. Оно описывается уравнением Даламбера, и единственная нетривиальная информация о влиянии слоя на электромагнитное поле заключается в граничных условиях, связывающих амплитуды поля по обе стороны от нанопленки [15].

Исследуем распространение локализованной в неоднородной нанопленке электромагнитной волны  $\mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{q}, \omega)$   $\mathbf{n}$ -поляризации в области частот поля вдали от магнитодипольных переходов. В этом случае материальное соотношение принимает вид [15]:

$$\mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{q}, \omega) = \int d\mathbf{k} \hat{\chi}^{-1}(\mathbf{q} - \mathbf{k}) \Pi(\mathbf{k}, \omega) = S_n(\mathbf{q}, \omega) \Pi(\mathbf{q}, \omega), \quad (9)$$

где  $S_n(\mathbf{q}, \omega) = q^2 (q^2 - \omega^2 / c^2)^{-1/2}$ ,  $\Pi(\mathbf{q}, \omega)$  – поверхностная плотность электрического момента. Причем неоднородная в целом пленка представляет собой топологически упорядоченную (периодическую) совокупность страй-

пов – 1D-сверхрешетку, составленную из однородных по составу элементов-полос. Ячейка  $s$  данной 1D-структуры может иметь произвольное число элементов  $\alpha$  толщины  $a_{s\alpha}$ , каждый ориентирован перпендикулярно оси  $\beta$  (рис. 3).



**Рис. 3.** 1D-сверхрешетка, составленная из однородных по составу элементов полос

Полагая, что поляризуемость  $s\alpha$ -го страйпа есть  $\chi_{s\alpha}$ , получаем поляризуемость пленки

$$\chi(x) = \sum_{s,\alpha} \chi_{s\alpha} \left\{ \theta \left[ x - (s-1)L - \left( \sum_{j=1}^{\alpha} a_{sj} - a_{s\alpha} \right) \right] - \theta \left[ x - (s-1)L - \sum_{j=1}^{\alpha} a_{sj} \right] \right\}. \quad (10)$$

Здесь  $L$  – период ячейки, для идеальной 1D-структуры:  $\chi(x) = \chi(x+L)$ . После использования теоремы Флоке для описания вектора поверхностной плотности электрического момента  $\Pi(\mathbf{q}, \omega)$  и фурье-преобразования получаем следующую систему уравнений относительно фурье-амплитуды  $f_{K,p}$  величины  $\Pi(q) = \sum_p f_{K,p} \delta \left( q + K - \frac{2\pi}{L} p \right)$ :

$$S_n(K, \omega) f_{K,p} = \sum_l \left( \chi^{-1} \right)_l f_{K,p-l}. \quad (11)$$

Фурье-образ величины обратной поляризуемости пленки  $(\chi^{-1})_l$  связан с соответствующими фурье-амплитудами диэлектрической проницаемости [15].

Возвращаясь к предмету настоящей работы – исследованию несовершенной 1D-сверхрешетки – полагаем, что «неидеальность» в данном случае является результатом вариации полос как по составу, так и по толщине. В рамках методики ПВК в результате конфигурационного усреднения получаем трансляционно-инвариантную среду, дающую возможность представить (на основе (10)) явный вид величины  $(\chi^{-1})_l$  в зависимости от концентрации  $\{C_{\alpha}^{v(\alpha)}\}$  структурных дефектов:

$$\begin{aligned}
 (\chi^{-1})_l = & -\frac{i}{2\pi l} \sum_{\alpha} (\chi^{-1})_{s\alpha} \left\{ \exp \left[ i \frac{2\pi l}{L \{C_{\alpha}^{v(\alpha)}\}} \sum_{j=1}^{\alpha} a_j \{C_{\alpha}^{v(\alpha)}\} \right] - \right. \\
 & \left. - \exp \left[ i \frac{2\pi l}{L \{C_{\alpha}^{v(\alpha)}\}} \left( \sum_{j=1}^{\alpha} a_j \{C_{\alpha}^{v(\alpha)}\} - a_{\alpha} \{C_{\alpha}^{v(\alpha)}\} \right) \right] \right\}. \quad (12)
 \end{aligned}$$

Нормальные моды электромагнитных волн, распространяющихся в такой «периодической» среде, следуют из системы уравнений (11). В дальнейшем для простоты полагаем, что величина блоховского вектора  $K$  близка к значениям, определяемым условием Брэгга [8]. В этом случае, когда основными членами (11) являются  $f_{K,p}$  при  $p = 0, -1$  (что соответствует резонансу между этими составляющими плоских волн), система уравнений принимает вид

$$\begin{bmatrix} S_n(\omega, K) - (\chi^{-1})_0 & -(\chi^{-1})_1 \\ -(\chi^{-1})_{-1} & S_n(\omega, K - 2\pi/L) - (\chi^{-1})_0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} f_{K,0} \\ f_{K,-1} \end{pmatrix} = 0. \quad (13)$$

Дисперсионные соотношения  $\omega_{\pm} = \omega(K)$  следуют из условия равенства нулю детерминанта системы уравнений (13).

Для конкретизации результатов рассмотрим квазидвумерную двухподрешеточную немагнитную Si-ЖК 1D-сверхрешетку, в которой, как и в предыдущем случае, Si-страйпы случайным образом заменяются на ЖК-страйпы, а страйпы второй (ЖК) подрешетки варьируются по толщине. Сохраним при этом те же обозначим концентрации и диэлектрической проницаемости основного вещества (матрицы) в первой и второй подрешетках и примеси. Для кремния  $\varepsilon_1 = 11.7$ , в качестве нематического ЖК возьмем, как и в предыдущем разделе, соединение 4-бутил-4'-метоксиазоксибензол с  $\varepsilon_{\perp} = 2.4$  [14]. Причем  $C_1^{(1)} + C_C = 1$ ,  $C_1^{(1)} = 1 - C_C$ ,  $C_2^{(1)} + C_T = 1$ ,  $C_2^{(1)} = 1 - C_T$ .

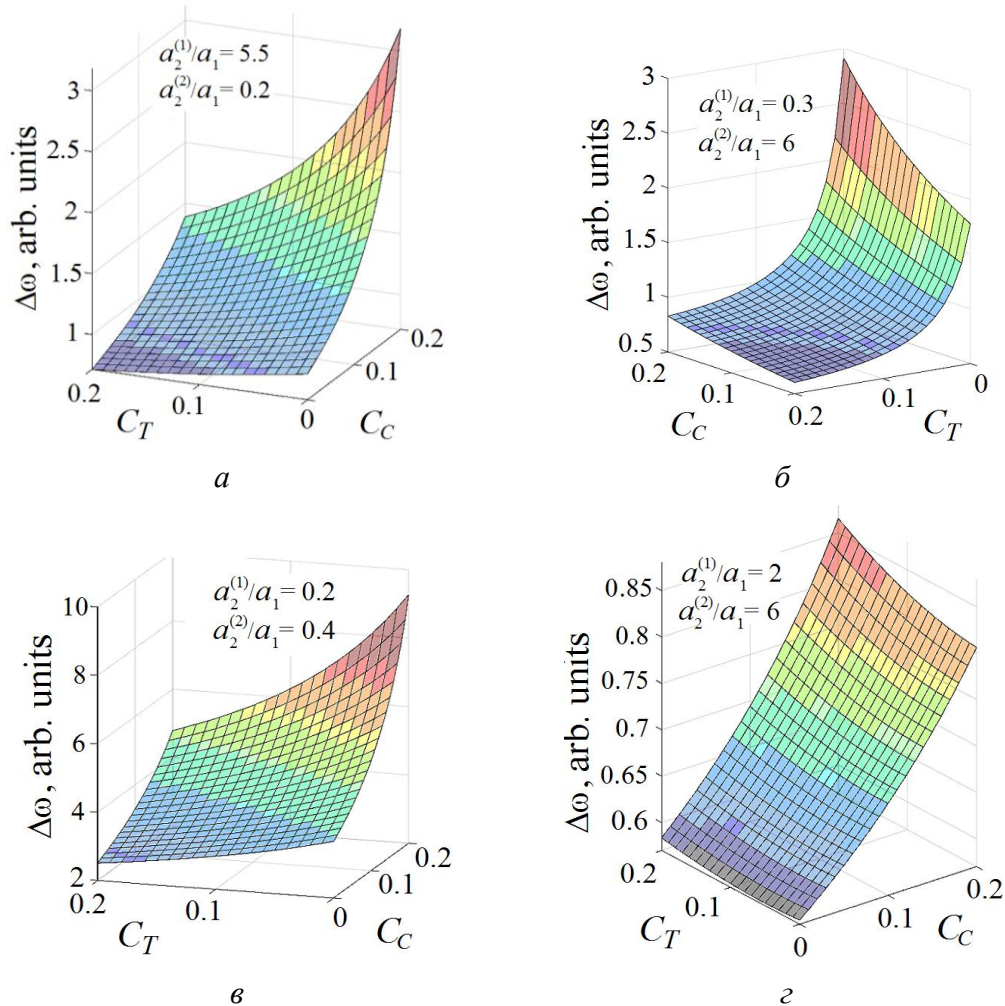
Несложные вычисления (с учетом (12) соотношения  $\chi = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} L(C_T)$  и равенства  $|(\chi^{-1})_{-1}| = |(\chi^{-1})_1|$ ) позволяют получить следующее выражение для ширины  $\Delta\omega$  нижней запрещенной фотонной зоны исследуемой системы:

$$\Delta\omega = |\omega_+(K_{\min}) - \omega_-(K_{\max})| \cong c \frac{|(\chi^{-1})_1 + (\chi^{-1})_0|}{2\pi}, \quad (14)$$

где  $|K| \leq \pi/L$ .

На рис. 4 приведена концентрационная зависимость  $\Delta\omega(C_C, C_T)$  (в относительных единицах:  $\Delta\omega 2c/a_1 \rightarrow \Delta\omega$ ) исследуемой неидеальной квазидвумерной композитной Si/ЖК-сверхрешетки. Хорошо видно, что форма соот-

ветствующих поверхностей зависит также от величины отношений  $a_2^{(1)} / a_1$  и  $a_2^{(2)} / a_1$ . В частности, характер зависимости величины  $\Delta\omega(C_C, C_T)$  несколько различен для отношений  $a_2^{(1)} / a_1$  и  $a_2^{(2)} / a_1$  одного порядка (рис. 4, в, г) и отличающихся на порядок (рис. 4, а, б).



**Рис. 4.** Концентрационная зависимость  $\Delta\omega(C_C, C_T)$  неидеальной квазидвумерной композитной Si/ЖК-сверхрешетки для различных значений относительной толщины ЖК-страйпов  $a_2^{(1)} / a_1$  и  $a_2^{(2)} / a_1$

### Заключение

Путем внедрения в изучаемую сверхрешетку определенных структурных дефектов можно добиться необходимого изменения ее энергетического спектра и, как следствие, перенормировки энергетической структуры, изменения оптических свойств разупорядоченной системы. Результат данного исследования указывает на возможность существенных изменений ширины запрещенной энергетической зоны кристаллической 1D-сверхрешетки, обусловленных перенормировкой ее энергетического спектра в результате ва-

рирования слоев (или страйпов) исследуемой структуры и по составу, и по толщине. Возможность контролируемого внедрения структурных дефектов (примесных слоев многослойника или страйпов в случае пленки) с известными размерными параметрами значительно расширяет рамки моделирования подобных композитных материалов, обусловленного необходимостью их практического использования.

1. D. Guzmán-Silva, C. Mejía-Cortés, M.A. Bandres, M.C. Rechtsman, S. Weimann, S. Nolte, M. Segev, A. Szameit, New J. Phys. **16**, 063061 (2014).
2. R.A. Vicencio, C. Cantillano, L. Morales-Inostroza, B. Real, C. Mejía-Cortés, S. Weimann, A. Szameit, M.I. Molina, Phys. Rev. Lett. **114**, 245503 (2015).
3. Shiqi Xia, A. Ramachandran, Shiqiang Xia, D. Li, X. Liu, L. Tang, Y. Hu, D. Song, J. Xu, D. Leykam, S. Flach, Z. Chen, Phys Rev Lett. **121**, 263902 (2018).
4. I.L. Garanovich, S. Longhi, A.A. Sukhorukov, Y.S. Kivshar, Phys. Rep. **518**, 1 (2012).
5. Young-Ki Ha, Y.-C. Yang, J.-E. Kim, H.Y. Park, C.-S. Kee, H. Lim, J.-C. Lee, Appl. Phys. Lett. **79**, 15 (2001).
6. V.A. Tolmachev, T.S. Perova, K. Berwick, Appl. Opt. **42**, 5679 (2003).
7. В.А. Толмачев, Оптика и спектроскопия **99**, 797 (2005).
8. А. Ярив, П. Юх, Оптические волны в кристаллах, Мир, Москва (1987).
9. Дж. Займан, Модели беспорядка, Мир, Москва (1982).
10. В.Ф. Лось, ТМФ **73**, 85 (1987).
11. V.V. Rumyantsev, Yu.A. Paladyan, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, Physica B Condens. Matter **629**, 413667 (2022).
12. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, Yu.A. Paladyan, Phys. sci. biophys. j. **5**, 000189 (2021).
13. Е.П. Покатилов, В.М. Фомин, С.И. Берил, Колебательные возбуждения, поляроны и экситоны в многослойных системах и сверхрешетках, Штиинца, Кишинев (1990).
14. В.Ф. Шабанов, С.Я. Ветров, А.В. Шабанов, Оптика реальных фотонных кристаллов. Жидкокристаллические дефекты, неоднородности, Изд-во СО РАН, Новосибирск (2005).
15. В.В. Румянцев, Взаимодействие электромагнитного излучения и легких частиц с несовершенными кристаллическими средами, Норд-Пресс, Донецк (2006).

Yu.A. Paladyan, V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, A.A. Abramov, Yutao Yue

## LIGHT PROPAGATION IN AN IMPERFECT 1D-PHOTON CRYSTAL

Specific features of electromagnetic excitation propagation in an imperfect 1D-photon crystal are studied. Within the frameworks of virtual crystal approximation (VCA), structure defect concentration dependence of the width of the lowest forbidden energy zone of the studied structures is modeled.

**Keywords:** energy spectrum, imperfect 1D-photon crystal, virtual crystal approximation

**Fig. 1.** Relative width  $\Delta\omega_1/\omega$  of the lowest forbidden energy zone of the studied imperfect 1D-superlattice vs concentrations of doping layers  $C_C$ ,  $C_T$  by the composition and the

width of the basic layer and the doping one:  $a, \bar{a}$  – for the values of relative thickness of the same order  $a_2^{(1)} / a_1$  and  $a_2^{(2)} / a_1$  respectively;  $\bar{a}, \varepsilon$  – for  $a_2^{(1)} / a_1 \ll a_2^{(2)} / a_1$  and  $a_2^{(1)} / a_1 \gg a_2^{(2)} / a_1$

**Fig. 2.** Function  $\frac{\Delta\omega_1}{\omega}(C_C, C_T)$  with respect to the value of  $a_2^{(2)} / a_1$  ( $a$ ) and varied concentration of the doping layers  $C_C$  in Si-sublattice at large difference in  $a_2^{(1)} / a_1$  and  $a_2^{(2)} / a_1$  ( $\bar{a}$ ):  $a$ : –  $a_2^{(2)} / a_1 = 3$  (curve 1), 2 (2), 1 (3), 0.02 (4);  $\bar{a}$ : –  $C_C = 0.8$  (1), 0.6 (2), 0.4 (3), 0.2 (4)

**Fig. 3.** 1D-superlattice composed by uniform elements of bands with respect to composition

**Fig. 4.** Concentration dependence  $\Delta\omega(C_C, C_T)$  of imperfect quasi-two-dimensional composite Si/LC-superlattice for varied relative thickness of LC-stripes  $a_2^{(1)} / a_1$  and  $a_2^{(2)} / a_1$

PACS: 66.30.Hs, 82.35.Cd, 82.45.Gj, 82.45.Wx, 82.47.Gh, 88.30.pd

В.И. Барбашов, Э.В. Чайка, Т.С. Бережная

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ПРОВОДИМОСТЬ БИОПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ

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

Статья поступила в редакцию 18 января 2022 года

*Синтезирована протонообменная мембрана с использованием перспективного биополимера альгината натрия (АН) в качестве матрицы и диоксида циркония в качестве наполнителя. Содержание диоксида циркония варьировалось от 10 до 80 wt%. Методом импедансной спектроскопии экспериментально исследовано влияние температуры, концентрации и размера кристаллитов  $ZrO_2$  на электропроводность мембран на основе АН. Показано, что с увеличением концентрации  $ZrO_2$  до 80 wt% удельная электропроводность мембран возрастает примерно на два порядка. Использование в качестве модулятора неагрегированного порошка диоксида циркония при концентрации 50 wt% увеличивает проводимость мембран в  $\sim 17$  раз. Полученные результаты позволили сделать вывод о перспективности биополимерных пленок из АН и эффективности использования нанонаполнителя из диоксида циркония.*

**Ключевые слова:** протонпроводящие полимерные пленки, альгинат натрия, диоксид циркония, допирование протонов, электропроводность, импеданс

### Введение

В последнее время все большее развитие получают топливные элементы на основе полимерных протонообменных мембран, в которых возможно прямое преобразование энергии топлива в электричество посредством химической реакции [1–3]. Наибольшее распространение получили перфторированные сульфокислотные мембраны, в частности пленки типа Nafion [2,4,5], которые отличаются высокой проводимостью, механической и химической стойкостью. Однако, несмотря на эти преимущества, они имеют ряд существенных недостатков, к которым относятся высокие стоимость, газопроницаемость и токсичность продуктов деструкции, а также низкая термостойкость, необходимость контроля увлажнения, вредные условия производства. Именно эти обстоятельства выступают решающими критериями, ограничивающими использование перфторированных мембран. Поэтому существует необходимость в совершенствовании существующих и разработке новых твердых полимерных электролитов без указанных недостатков.

В настоящее время растет интерес к изготовлению протонообменных мембран из природных биополимеров. Биоматериалы заслуживают в данном

контексте особого внимания вследствие их безопасности для человека и окружающей среды, что позволяет их классифицировать как «зеленые» технологические материалы. Исследуется возможность использования композиционных материалов на основе хитозана, целлюлозы, альгинатов, крахмала, желатина и пр. [6,7]. О перспективности данного направления говорит непрерывное увеличение в последние годы числа исследовательских проектов и научных публикаций по этой теме [6].

Также важным направлением исследования проводящих полимеров является получение на их основе композитов, которые дают возможность не только существенно повышать прочностные и газонепроницаемые по метанолу свойства [2], но и получать функциональные материалы с высокими электропроводящими характеристиками.

Одними из перспективных биополимеров, изучаемых с целью применения в топливных элементах, являются материалы на основе альгината натрия [8–13]. Последний представляет собой линейный анионный полисахарид морских бурых водорослей и обладает многими привлекательными свойствами, такими как отличная биосовместимость, нетоксичность, неиммуногенность, биоразлагаемость и низкая стоимость. В настоящее время он нашел широкое применение в качестве гелеобразователя в пищевой промышленности, фармацевтике и биотехнологии [14–16]. Гель формируется при добавлении в водный раствор АН многозарядных неорганических катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и т.д.), которые выступают в качестве сшивающих агентов, взаимодействуя с карбоксильными группами молекул полисахарида [17]. Чаще всего для этих целей используют соли кальция [18,19]. В отличие от большинства гелей других полисахаридов альгинатные гели остаются стабильными при повышении температуры, и их можно нагревать, не вызывая плавления.

Как показали исследования, биополимеры на основе АН оказались пригодными для применения в топливных элементах благодаря низкой проницаемости, механической стабильности в сочетании с относительно высокой протонной проводимостью до  $42 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  [8]. И хотя такие мембраны пока не имеют существенных преимуществ по сравнению с мембранами Nafion, но относительная простота технологии и низкая себестоимость делают их перспективными для применения в топливных элементах.

В работе [9] была синтезирована мембрана, состоящая из чистого АН, сшивающего агента (хлорида кальция) и глицерина, использованного в качестве пластификатора. Лучшая из изготовленных мембран обладала высокой протонной проводимостью ( $10.1 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), низкой проницаемостью метанола и повышенными механическими свойствами.

Одним из способов улучшения характеристик протонообменных мембран считается получение композитных материалов с диспергированными в полимерной матрице наноразмерными неорганическими добавками, в том числе наноразмерными оксидами кремния, титана, циркония, алюминия и т.п. [20,21]. Их вводят для улучшения транспорта протонов, которые генериру-

ются на поверхности полимерного электролита. Это относится и к мембранам из АН. Из литературы известно, что введение оксидов титана [10], алюминия [11] и графена [13] в матрицу из биополимера на основе АН улучшает свойства мембран в части протонной проводимости, проницаемости метанола, прочности, водопоглощения и окислительной стабильности.

В данной работе для создания композитной протонообменной мембраны на основе АН использовали порошки диоксида циркония, частично (3YSZ) и полностью (8YSZ) стабилизированного иттрием. В первом случае порошок  $ZrO_2$  был агрегированный со средним размером частиц 300–600 nm, а во втором – неагрегированный, имеющий размеры частиц 100–150 nm. Частицы диоксида циркония обладают отличной химической стабильностью, высокой поверхностной активностью, что влияет на химические и физические свойства биополимера на основе АН. Предполагается, что при модификации биополимера АН диоксидом циркония между аморфной и кристаллической областями будет образовываться стабильная структура, необходимая для повышения проводимости мембраны.

### Изготовление мембран

Для изготовления мембран использовали следующие материалы: альгинат натрия  $(C_6H_7O_6Na)_n$  в качестве полимерной матрицы, 10%-ный раствор хлорида кальция  $CaCl_2$  в качестве сшивающего агента и порошки диоксида циркония 3YSZ и 8YSZ в качестве наполнителя. Структурная формула альгината натрия приведена на рис. 1.

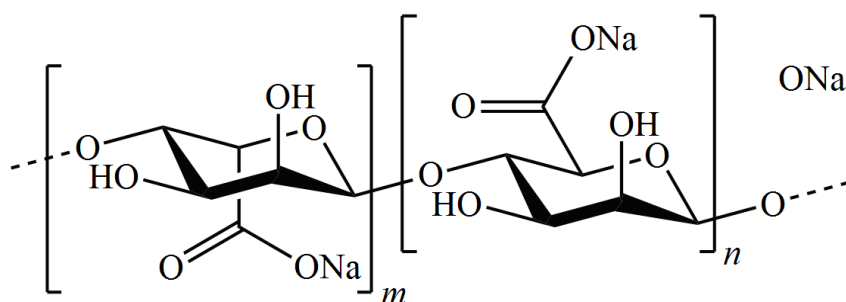


Рис. 1. Структурная формула альгината натрия

Мембраны изготавливали следующим образом. Вначале готовили 2.5%-ный раствор АН в дистиллированной воде. Для этого требуемое количество порошка АН постепенно разводили в дистиллированной воде до однородности при постоянном перемешивании в течение 30 min. Затем полученный раствор отстаивали в течение 24 h до исчезновения пузырьков воздуха. После этого подготавливали порошок диоксида циркония. Для более равномерного распределения частиц порошка в вязком растворе АН было решено исходный порошок предварительно диспергировать в дистиллированной воде, а уже потом полученную суспензию смешивать с раствором АН.

Для обеспечения однородности суспензии использовали магнитную мешалку и ультразвуковой диспергатор УЗДН-А. Размешивание порошка в воде проводили в течение 30 min, а диспергирование – в течение 10 min. Затем суспензию смешивали с приготовленным ранее раствором АН и отстаивали в течение 1 h для удаления пузырьков воздуха. После этого ее выливали в стеклянную чашку Петри для сушки, которую проводили в сушильном шкафу в течение 24 h при температуре 50°C.

Полученную сухую композитную пленку извлекали из чашки Петри и помещали на 1 h в 10%-ный раствор хлорида кальция для сшивания полимера и перевода его в водонерастворимую форму. Пленку промывали в дистиллированной воде и хранили в ней до проведения измерений.

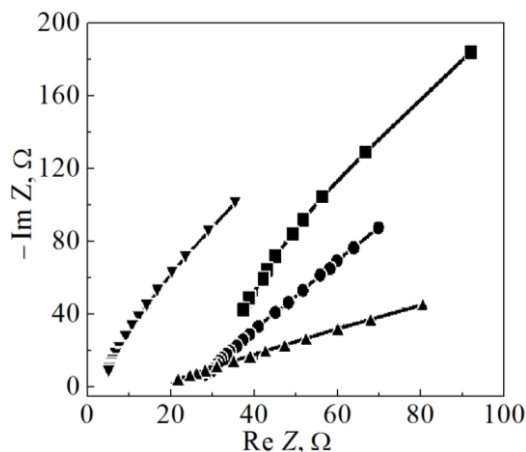
Таким способом были изготовлены мембраны с различной концентрацией частиц диоксида циркония. Массовая доля его частиц равнялась 0, 10, 50 и 80 wt%. Мембраны представляли собой бесцветные пленки с разной степенью прозрачности в зависимости от их толщины и от концентрации диоксида циркония. Они были достаточно прочными и эластичными, имели слабую адгезию со стеклом, а также отличались хорошей однородностью и отсутствием пузырьков. Все исследуемые пленки имели постоянную толщину по всей рабочей поверхности площадью 1.76 cm<sup>2</sup>.

Измерения ионной проводимости полученных тонкопленочных образцов осуществляли при равновесном давлении водяных паров при каждой температуре в диапазоне от 18 до 40°C. Отклонение от заданного значения температуры в процессе измерения не превышало ±0.5°C. Ионную проводимость исследовали методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 0.1 Hz–300 kHz. В экспериментах использовали симметричную ячейку с блокирующими электродами из нержавеющей стали. Методика измерений не отличалась от описанной в предыдущих работах.

### Результаты и их обсуждение

Экспериментально методом импедансной спектроскопии исследовано влияние концентрации диоксида циркония, размера его частиц и температуры на удельную проводимость биополимерных мембран на основе АН.

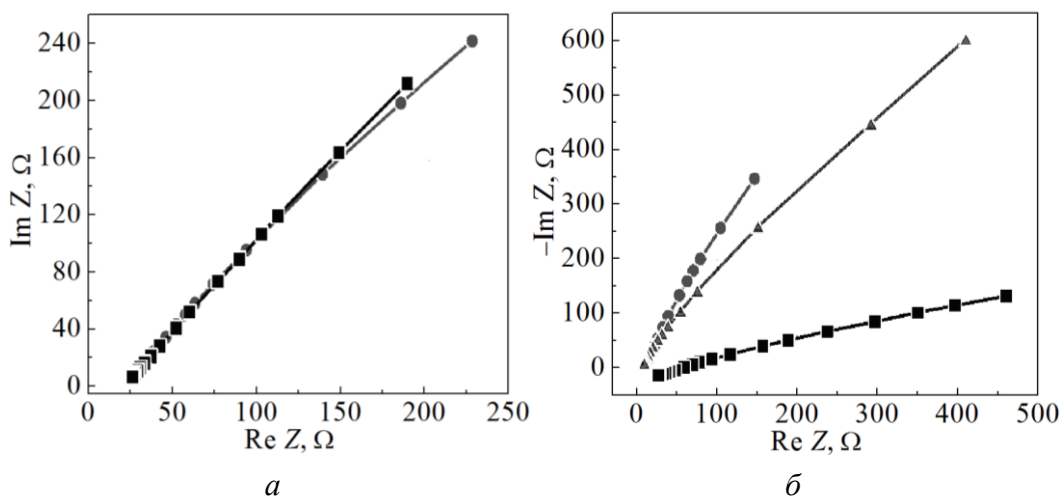
Годографы импеданса для полимерных пленок АН, содержащих порошок 3YSZ в различных пропорциях, представлены на рис. 2. Из зависимостей, полученных при  $T = 31.5^\circ\text{C}$ , следует, что с ростом содержания  $\text{ZrO}_2$  происходит уменьшение величины активной составляющей комплексного сопротивления, которую определяли методом отсечки в высокочастотной области годографов (при  $\text{Im}Z = 0$  активная часть комплексного сопротивления  $\text{Re}Z = R$ ). Добавление 80 wt% агрегированного порошка 3YSZ вызывает увеличение удельной проводимости полимерной пленки на основе АН более чем в 80 раз, что указывает на эффективность использования порошка диоксида циркония в качестве протонного донора.



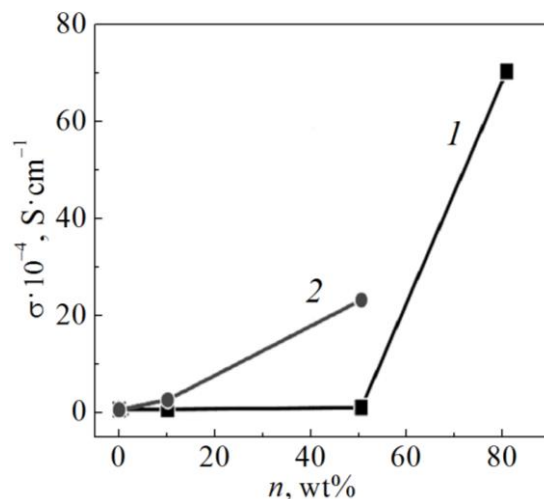
**Рис. 2.** Годографы импеданса пленок из альгината натрия с различной концентрацией наполнителя 3YSZ, %: ■ – 0, ● – 10, ▲ – 50, ▼ – 80;  $T = 31.5^{\circ}\text{C}$

На рис. 3 приведены измеренные при различной температуре годографы импеданса полимерных пленок из АН с концентрацией порошка диоксида циркония 8YSZ, равной 10 и 50 wt%. С ростом температуры эксперимента происходит уменьшение активной части электросопротивления. Вид годографов показывает, что в исследуемой области температур полимерный электролит на основе АН, модифицированного нанопорошком диоксида циркония, представляет собой диффузионный элемент Варбурга [23].

Поскольку роль наноразмерных оксидов или солей состоит не в генерировании в полимерную матрицу протонов, а в удерживании структурно связанной воды, улучшение транспорта протонов в основном обусловлено их генерацией на поверхности полимерного электролита [21, с. 102]. Таким образом, увеличение эффективной поверхности наполнителя должно приводить к росту концентрации протонов и повышению удельной проводимости полимерного электролита.



**Рис. 3.** Годографы импеданса пленок из альгината натрия с концентрацией 8YSZ 10 wt% (а) и 50 wt% (б) при различных температурах,  $^{\circ}\text{C}$ : а: ■ – 26.5, ● – 30; б: ■ – 22, ● – 32, ▲ – 40



**Рис. 4.** Зависимость проводимости  $\sigma$  пленок от концентрации  $n$  наполнителя  $\text{ZrO}_2$ : 1 – 3YSZ (агрегированный порошок); 2 – 8YSZ (неагрегированный)

Зависимости удельной проводимости мембран от концентрации диоксида циркония, имеющего различную морфологию частиц, представлены на рис. 4. Как видим, можно выделить две области зависимостей  $\sigma(n)$ . При малых концентрациях диоксида циркония вклад механизма допирования протонов в общую проводимость незначителен и электрические свойства полимерной мембраны определяются более высокоомной полимерной матрицей АН. С ростом концентрации наполнителя его вклад в общую проводимость существенно возрастает. Более того, вследствие непосредственного контакта между частицами проводимость увеличивается примерно на два порядка (см. рис. 2).

### Выводы

Результаты исследования продемонстрировали, что с повышением концентрации порошка диоксида циркония и увеличением температуры эксперимента происходит существенный рост удельной проводимости пленок. Установлено, что уже при  $T = 31.5^\circ\text{C}$  для концентрации 80 wt% (агрегированный порошок диоксида циркония) значение удельной проводимости  $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , что соответствует данным, полученным для АН с модифицированным наполнителем  $\text{TiO}_2$  [10]. Перспективным направлением дальнейших исследований видится использование в качестве модифицирующей добавки нанопорошков диоксида циркония, что ожидаемо должно привести к заметному росту удельной проводимости пленок из АН.

В заключение отметим, что полученные пленки из альгината натрия с наполнителем из порошка диоксида циркония (биокомпозит) обладают высокой прочностью, стабильностью электрических свойств и достаточно высокой удельной проводимостью при относительно низких температурах. Все указанные характеристики имеют существенное значение при использовании методик дополнительного протонного допирования пленок с целью повышения их удельной электропроводности.

1. В.А. Мошников, Е.И. Теруков, Основы водородной энергетики, Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург (2010).
2. А.Б. Ярославцев, Мембраны и мембранные технологии, Научный мир, Москва (2013).
3. C. Hartnig, C. Roth, Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell Technology, Woodhead Publishing, Cambridge, England (2012).
4. A.K. Sahu, S. Pitchumani, P. Sridhar, A.K. Shukla, Bull. Mater. Sci. **32**, 285 (2009).
5. G.G. Gagliardi, A. Ibrahim, D. Borello, A. El-Kharouf, Molecules **25**, 1712 (2020).
6. M.A. De Moraes, C.F. Da Silva, R.S. Vieira, Biopolymer Membranes and Films: Health, Food, Environment, and Energy Applications, Elsevier, Cambridge, England (2020).
7. K.K. Sadasivuni, D. Ponnammam, J. Kim, M.A. AlMaadeed, J.-J. Cabibihan, Biopolymer Composites in Electronics, Elsevier, Amsterdam, Netherlands (2017).
8. B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Eur. Polym. J. **41**, 1859 (2005).
9. N. Shaari, S.K. Kamarudin, S. Basri, L.K. Shyuan, M.S. Masdar, D. Nordin, J. Appl. Polym. Sci. **135**, 46666 (2018).
10. N. Shaari, S.K. Kamarudin, Z. Zakaria, Int. J. Energy Res. **43**, 8057 (2019).
11. N. Shaari, S.K. Kamarudin, Polym. Test. **81**, 106183 (2020).
12. N. Shaari, S.K. Kamarudin, S. Basri, L.K. Shyuan, M.S. Masdar, D. Nordin, Nanoscale Res. Lett. **13**, 82 (2018).
13. S. Ahmed, Alginates: Applications in the Biomedical and Food Industries, Wiley-Scrivener (2019).
14. K. Pal, I. Banerjee, P. Sarkar, D. Kim, W.-P. Deng, N.K. Dubey, K. Majumder, Biopolymer-Based Formulations: Biomedical and Food Applications, Elsevier, Amsterdam (2020).
15. Inamuddin, M.I. Ahamed, R. Boddula, T. Altalhi, Polysaccharides: Properties and Applications, Wiley-Scrivener (2021).
16. H. Zhang, J. Cheng, Q. Ao, Mar. Drugs **19**, 264 (2021).
17. S.H. Gwon, J. Yoon, H.K. Seok, K.H. Oh, J.-Y. Sun, Macromol. Res. **23**, 1112 (2015).
18. A.S. Giz, M. Berberoglu, S. Bener, S. Aydelik-Ayazoglu, H. Bayraktar, B. Erdem Alaca, H. Catalgil-Giz, Int. J. Biol. Macromol. **148**, 49 (2020).
19. D. Inamuddin, A. Mohammad, A.M. Asiri, Organic-Inorganic Composite Polymer Electrolyte Membranes, Springer, Cham (2017).
20. P.M. Visakh, O. Nazarenko, Nanostructured Polymer Membranes, Vol. 1: Processing and Characterization, Wiley-Scrivener (2017).
21. Ю.А. Добровольский, Е.В. Волков, А.В. Писарева, Ю.А. Федотов, Д.Ю. Лихачев, А.Л. Русанов, Рос. хим. ж. **50**, № 6, 95 (2006).
22. И.Ю. Прохоров, ФТВД **29**, № 2, 98 (2019).
23. Ю.В. Емельянова, М.В. Морозова, З.А. Михайловская, Е.С. Буянова, Импедансная спектроскопия: теория и применение: учеб. пособие, Изд-во Урал. ун-та, Екатеринбург (2017).

V.I. Barbashov, E.V. Tchaika, T.S. Berezhnaya

## EFFECT OF CONCENTRATION OF ZIRCONIA FILLER ON CONDUCTIVITY OF BIOPOLYMERIC MEMBRANES BASED ON SODIUM ALGINATE

A proton exchange membrane is synthesized with the use of a promising biopolymer that is sodium alginate (SA) as the matrix and zirconia filler. The content of zirconia is varied from 10 to 80 wt%. The method of impedance spectroscopy is applied to the experiments on the effect of temperature, concentration and  $\text{ZrO}_2$  crystallite size on electric conductivity of SA-based membranes. It is shown that an increase in  $\text{ZrO}_2$  concentration to 80 wt% results in two-order enhancement of membrane conductivity. The use of non-aggregated zirconia as a modulator with the concentration of 50 wt% increases the membrane conductivity by  $\sim 17$  times. The obtained results allowed making a conclusion about promising features of biopolymeric SA-based films and effective application of zirconia nanofiller.

**Keywords:** proton conducting polymeric films, sodium alginate, zirconia, proton doping, electric conductivity, impedance

**Fig. 1.** Structural formula of sodium alginate

**Fig. 2.** Impedance hodographs of sodium alginate films with varied filler concentration 3YSZ, %: ■ – 0, ● – 10, ▲ – 50, ▼ – 80;  $T = 31.5^\circ\text{C}$

**Fig. 3.** Impedance hodographs of sodium alginate films with the filler concentration 8YSZ 10 wt% (a) and 50 wt% (b) at varied temperature,  $^\circ\text{C}$ : a: ■ – 26.5, ● – 30; b: ■ – 22, ● – 32, ▲ – 40

**Fig. 4.** Conductivity of the films  $\sigma$  vs  $\text{ZrO}_2$  filler concentration  $n$ : 1 – 3YSZ (aggregated powder); 2 – 8YSZ (non-aggregated one)

PACS: 66.30.Je, 89.30.ag

Г.П. Стариков<sup>1</sup>, Т.Н. Мельник<sup>2</sup>, Н.Г. Старикова<sup>1</sup>, Я.В. Шажко<sup>1</sup>

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ МЕТАНА В УГОЛЬНОМ ПЛАСТЕ

<sup>1</sup>Институт физики горных процессов, г. Донецк

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 19 апреля 2022 года

*Выполнено теоретическое описание процесса газовыделения из шпура, пробуренного в угольном пласте при проведении экспериментов по измерению пластового давления метана. Эксперименты направлены на оперативное определение давления метана в поровой структуре угольного массива и локализацию потенциально выбросоопасных участков выработки. При этом описываемый метод не требует длительных лабораторных исследований и многоступенчатой подготовки угольного вещества и, соответственно, позволяет избежать вносимого искажения полученных результатов.*

**Ключевые слова:** массоперенос, пористость, ископаемый уголь, метан, выбросоопасность

### Введение

Необходимость быстрого определения пластового давления метана в угле непосредственно в выработке, а не в лабораторных условиях, не подлежит сомнению в связи с потребностью своевременной оценки опасности внезапных газовых выбросов.

Несмотря на большое количество используемых в настоящее время эмпирических методов оценки и прогноза газо- и выбросоопасности, единые универсальные способы прогноза и контроля до сих пор не разработаны. Соответственно исследования в данном направлении представляются крайне важной и актуальной задачей. Хотя применение методов прогноза по отдельным показателям, характеризующим разрабатываемый пласт, не обеспечивает стопроцентной надежности, все же величины природной газоносности, пластового давления газа, механические характеристики пласта являются важными параметрами, знание которых и оперативное их измерение позволяют внести весомый вклад в обеспечение безопасности горных работ.

Ряд методов определения газоносности пласта основан на анализе газовыделения из бурового штыба, т.е. измельченного угля, образовавшегося в результате бурения шпуров в стенах выработки [1]. Для этого производят отбор проб штыба и помещают их в герметичную емкость, регистрируя затем динамику газовыделения из штыба и вычисляя количество газа, содер-

жавшегося в угле. Позже, в лабораторных условиях измеряют теплоемкость и влажность угля в разрабатываемом пласте, плотность штыба и теплоту десорбции газа из него. Проводят сравнение полученных данных с результатами, характерными для выбросоопасных зон пластов, имеющих аналогичные параметры, и, как следствие, разрабатываемую зону пласта либо относят к выбросоопасным, либо нет.

Лабораторные методы изучения кинетики массопереноса в угольном веществе также часто основываются на насыщении метаном проб раздробленного (измельченного) угля и анализе последующей дегазации [2,3]. В результате определяют структурные характеристики угля (пористость), параметры массопереноса (коэффициенты диффузии и фильтрации метана в угле) и момент времени, когда механизм массопереноса изменяется. Однако данные методы могут дать только опосредованное представление о метаноносности угольного вещества, поскольку до проведения измерений уголь подвергается существенной многоступенчатой обработке (измельчение, просеивание с целью выделения гранул определенного размера, нагрев и высушивание и т.д.). Судить о первоначальном содержании метана после подобной обработки не представляется возможным.

В свете вышеизложенного разработка и проведение шахтных экспериментов, способных непосредственно в выработке за короткое время дать информацию о степени газоносности и выбросоопасности конкретных участков выработки, остаются неизменно актуальными и крайне значимыми проблемами.

### **1. Условия шахтного эксперимента по определению газоносности пласта**

Работы, выполняемые в шахтных выработках в ходе угледобычи, часто предусматривают бурение скважин различной глубины и диаметра, предназначенных для дегазации, разгрузки и буровзрывных мероприятий. После бурения начинается выход метана из любой скважины. Величина потока метана определяется давлением газа в порах и каналах угольного вещества, а также механическими характеристиками пласта в данном месте выработки. Соответственно по интенсивности газовыделения из скважины можно судить о параметрах пласта в целом, в частности о склонности к внезапным выбросам.

Эксперимент, в ходе которого можно оценить пластовое давление метана непосредственно в выработке, не прибегая к лабораторным исследованиям, производится таким образом.

В пробуренную в угольном массиве скважину глубиной более 1 м сразу по окончании бурения вводят зонд, способный фиксировать поток газа, выходящего из скважины. В первую очередь и достаточно быстро из угля будет выходить метан, содержавшийся ранее под давлением  $P_c$  в закрытых макроскопических порах и трещинах, разрушенных при бурении. Величину  $P_c$  можно трактовать как пластовое давление метана (давление метана в закрытых порах угля вдали от зоны разработок). При попадании скважины в

зону участка с нарушенной структурой, давление  $P_c$  может и превышать пластовое давление на 10–20% [3]. Зонд и измерительная аппаратура фиксируют поток исходящего газа, его количество. Давление газа в шпуре  $P$  в первом приближении можно полагать близким к атмосферному.

Схема измерений, при которой регистрируется поток метана из шпура, только что пробуренного в толще угля, позволяет не учитывать ряд характеристик угля, в частности параметров массопереноса метана в пласте.

## 2. Теоретическое обоснование эксперимента

Поскольку размеры шпура, образующегося в результате бурения, достаточно малы (при выполнении измерений длина шпура  $L = 1$  м, диаметр  $d = 42$  мм), можно полагать, что в первые минуты газовыделения давление газа в фильтрационных каналах угольного вещества по границе шпура мало отличается от давления в ненарушенном угле. Тогда задачу о накоплении газа в шпуре можно свести к задаче о диффузии в теле цилиндрической формы с фиксированной концентрацией диффузанта (в нашем случае – с давлением газа) на границе:

$$\frac{\partial P(r,t)}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 P(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial P(r,t)}{\partial r} \right), \quad P(R,t) = P_c, \quad P(r,0) = P_{\text{atm}}. \quad (1)$$

Здесь  $D$  – коэффициент диффузии метана в воздухе при комнатной температуре,  $R$  – радиус шпура.

Решение данной задачи [4] записывается как

$$P(r,t) = P_c + \sum_{k=1}^{\infty} C_k \exp\left(-\frac{\mu_k^2}{R^2} Dt\right) J_0\left(\frac{\mu_k}{R} r\right), \quad (2)$$

где  $J_0$  – функция Бесселя нулевого порядка,  $\mu_k$  – ее корни (табличные величины), а коэффициенты  $C_k$  вычисляются как

$$C_k = \frac{2}{J_1^2(\mu_k)} (P_{\text{atm}} - P_c) \int_0^1 x J_0(\mu_k x) dx. \quad (3)$$

Здесь  $J_1$  – функция Бесселя первого порядка.

Вычисляя соответствующие интегралы, получаем распределение давления внутри шпура в зависимости от времени:

$$P(r,t) \approx P_c - (P_c - P_{\text{atm}}) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{4}{\mu_k^2} \left(1 - \frac{\mu_k^2}{8}\right) \left(1 - \frac{\mu_k^2}{4R^2} r^2\right) \exp\left(-\frac{\mu_k^2}{R^2} Dt\right). \quad (4)$$

Поскольку  $x = r/R \geq 1$ , можно ограничиться первыми двумя слагаемыми в формуле функции Бесселя нулевого порядка, т.е. полагать  $J_0(x) \approx 1 - x^2/4$ . Тогда функция Бесселя первого порядка  $J_1(x) \approx x/2$ , и уравнение (4) приобретает вид

$$P(r, t) \approx P_c - (P_c - P_{\text{atm}}) \frac{4}{\mu_1^2} \left( 1 - \frac{\mu_1^2}{8} \right) \left( 1 - \frac{\mu_1^2}{4R^2} r^2 \right) \exp \left( -\frac{\mu_1^2}{R^2} D t \right), \quad (5)$$

где  $\mu_1 = 2.4$  – первый корень функции Бесселя нулевого порядка,  $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$  – коэффициент диффузии метана в воздухе при комнатной температуре. Для дальнейшего упрощения можно ограничиться первыми двумя слагаемыми разложения экспоненты в ряд, так как нас интересуют малые времена – начальный период газовой выделения. Тогда

$$P(r, t) \approx P_c - (P_c - P_{\text{atm}}) \frac{4}{\mu_1^2} \left( 1 - \frac{\mu_1^2}{8} \right) \left( 1 - \frac{\mu_1^2}{4R^2} r^2 \right) \left( 1 - \frac{\mu_1^2}{R^2} D t \right). \quad (6)$$

Среднее давление в шпуре будет иметь вид

$$\bar{P}(t) = \frac{1}{R} \int_0^R P(r, t) dr, \quad (7)$$

и соответственно

$$\bar{P}(t) \approx P_c - (P_c - P_{\text{atm}}) \frac{4}{\mu_1^2} \left( 1 - \frac{\mu_1^2}{8} \right) \left( 1 - \frac{\mu_1^2}{12} \right) \left( 1 - \frac{\mu_1^2}{R^2} D t \right). \quad (8)$$

Газ при данном давлении занимает объем шпура, но стремится расширяться до достижения атмосферного давления. Экспериментально регистрируется именно скорость этого расширения в виде приращения объема в минуту, т.е. поток метана, выходящего из шпура,  $q$ . Следовательно, согласно уравнению состояния идеального газа можно записать, что

$$\frac{d\bar{P}(t)}{dt} V = q P_{\text{atm}}, \quad (9)$$

где  $V = \pi d^2 L / 4$  – объем шпура. Вычислив производную от среднего давления по времени, получим

$$\frac{d\bar{P}(t)}{dt} = \frac{4}{R^2} (P_c - P_{\text{atm}}) \left( 1 - \frac{\mu_1^2}{8} \right) \left( 1 - \frac{\mu_1^2}{12} \right) D. \quad (10)$$

Что немаловажно, в рамках представленной модели и в таком наборе приближений данная производная постоянна. Это соответствует параметрам реально наблюдаемого процесса. Обозначим

$$A = \frac{4}{R^2} \left( 1 - \frac{\mu_1^2}{8} \right) \left( 1 - \frac{\mu_1^2}{12} \right) D, \quad (11)$$

тогда

$$\frac{d\bar{P}(t)}{dt} = A (P_c - P_{\text{atm}}). \quad (12)$$

Отсюда пластовое давление можно выразить как

$$P_c \approx \frac{q P_{\text{atm}}}{AV}. \quad (13)$$

Однако здесь необходимо учесть тот факт, что газовыделение в объеме шпура происходит не через всю площадь его поверхности. Поскольку измерение потока газа производится непосредственно после бурения шпура, то в это время только выделяется метан, находившийся в газообразном виде внутри системы открытых пор угля и разрушенных бурением закрытых пор. Выделение газа из неразрушенных закрытых пор или твердого раствора вследствие диффузии требует гораздо большего времени (коэффициент диффузии метана в угле порядка  $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ , что значительно меньше коэффициента фильтрации). Поэтому следует принять во внимание, что в процесс газовыделения вовлечена только часть поверхности шпура, пропорциональная открытой пористости. Тогда пластовое давление оценивается как

$$P_c \approx \frac{q P_{\text{atm}}}{AV\gamma}, \quad (14)$$

где  $\gamma$  – открытая пористость угля.

Окончательная оценка пластового давления записывается в следующем виде:

$$P_c \approx \frac{q}{4\pi \left(1 - \frac{\mu_1^2}{8}\right) \left(1 - \frac{\mu_1^2}{12}\right) DL\gamma} P_{\text{atm}}. \quad (15)$$

### 3. Результаты и обсуждение

Расчет, выполненный по формуле (15), показывает, что при длине шпура  $L = 1 \text{ m}$ , потоке метана  $q = 2 \text{ min}^{-1}$  и открытой пористости  $\gamma = 0.05$  давление газа в пласте будет оценено в 18 atm. Единственным параметром, характеризующим механические и сорбционные свойства пласта, является пористость угля, величина которой, как правило, известна для данной марки угля.

Использование предлагаемой модели имеет существенное преимущество перед более простыми одномерными моделями массопереноса (через плоскую границу уголь–газ). Пластовое давление газа оказывается в плоской модели зависящим от времени. Для получения результатов, близких к реальным, необходима высокая скорость проведения эксперимента, что в шахтных условиях нереализуемо. Кроме того, обнаруживается несоответствие с данными шахтного эксперимента, показывающими, что поток газа из шпура практически постоянный, за исключением небольшого начального периода длительностью около 100 s. Подобное явление означает, что необходимо использовать интегральные характеристики газовыделения, которые можно соотнести с экспериментом. Тогда для определения базовых параметров газоносности пласта можно будет использовать данные о скорости истечения выходящего газа, т.е. об объеме газа, покидающего шпур за единицу времени.

Такого несоответствия удастся избежать, прибегнув к рассмотрению именно цилиндрической формы шпура. Эта модель наиболее близка к реальным условиям измерений.

Главным параметром, определяемым в ходе эксперимента, является поток метана из пробуренного шпура. Подобные измерения проводятся достаточно часто и выступают необходимым компонентом различных мероприятий по обеспечению безопасности горных работ. Примером может служить бурение опережающих и разгрузочных скважин [5].

Как отмечалось в [5], при использовании опережающих скважин определились существенные недостатки – выбросы угля и газа при бурении скважин и при выемке угля в обработанной зоне. Так, 80% внезапных выбросов происходили при бурении скважин диаметром 150–300 мм, около 17% – при их диаметре 100–120 мм и менее 4% – при диаметре бурения 60–80 мм. Средняя глубина возникновения выбросов при бурении скважин составляла 5–6 м, а максимальная – 14 м. В целом эти данные соответствуют сведениям о локализации максимума опорного давления вокруг выработки. Согласно [2], именно в зонах сосредоточения опорного давления газовое повышается на 15–20% относительно давления на удаленных от выработки участках пласта. Длина опережающих (дегазационных) и разгрузочных скважин составляет 20–30 м при диаметре около 80–90 мм, в то время как в данном эксперименте подразумевается бурение шпура вдвое меньшего диаметра на глубину около 1 м. Следовательно, разрушающее воздействие на пласт оказывается гораздо меньшим и снижается опасность выброса при проведении замеров. Время, необходимое для бурения шпура и установки датчика, регистрирующего поток метана, также сокращается, что позволяет обеспечить более высокую достоверность результатов измерений.

### Выводы

Таким образом, модель газовыделения, рассмотренная в данной работе, представляет собой основу для быстрой оценки пластового давления метана в угле на основе шахтного эксперимента. Способ определения пластового давления на основании измеренного потока газа из пробуренного шпура не требует длительных лабораторных исследований и многоступенчатой подготовки угольного вещества. Соответственно, предлагаемый метод дает возможность оперативно локализовать потенциально выбросоопасные зоны горной выработки. Это обстоятельство позволяет говорить о целесообразности его применения в качестве средства прогноза для борьбы с газодинамическими явлениями.

1. С.А. Радченко, Горный информационно-аналитический бюллетень № S4, 125 (2008).
2. Г.П. Стариков, Я.В. Шажко, О.Г. Худолей, А.В. Кравченко, ФТВД **28**, № 3, 40 (2018).
3. А.Д. Алексеев, Физика угля и горных процессов, Наукова думка, Киев (2010).

4. И.Г. Араманович, В.И. Левин, Уравнения математической физики, Наука, Москва (1969).
5. А.В. Никифоров, Г.И. Колчин, А.С. Лукашев, В.Г. Стеблин, Ukrainian Mining forum – 2012. Т. 4. Рудничная аэрология и безопасность труда (2012), с. 53–60.

*G.P. Starikov, T.N. Melnik, N.G. Starikova, Ya.V. Shazhko*

#### METHOD OF EVALUATION OF METHANE PRESSURE IN A COAL BED

Theoretical analysis of gas release from a hole made in a coal bed in the course of measuring methane formation pressure. The experiment is aimed to run-time registration of methane pressure in the pore structure of coal massif and localization of potentially hazardous sections of the grove with respect to outbursts. The described method does not require long laboratory tests and multi-step preparation of coal substance. As a result, the methods allows avoiding of distortion of the obtained results.

**Keywords:** mass transfer, porosity, fossil coal, methane, outburst hazard

PACS: 62.20.F, 91.10.Kg

А.О. Новиков<sup>1</sup>, И.Н. Шестопапов<sup>1</sup>, Э.В. Борисенко<sup>1</sup>, П.С. Дрипан<sup>2</sup>

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ АНКЕРОВ, УСТАНОВЛИВАЕМЫХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИНАМИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ

<sup>1</sup>Институт физики горных процессов, Донецк

<sup>2</sup>Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 19 апреля 2022 года

*Разработана методика расчета параметров анкеров, устанавливаемых в направляющий шпур с помощью динамической нагрузки.*

**Ключевые слова:** породный массив, способ установки, анкер, шпур, методика расчета параметров

Эффективность разработки угольных месторождений в значительной мере связана с проблемой обеспечения устойчивости подготовительных выработок. В последние десятилетия их эксплуатационное состояние на шахтах Донбасса значительно ухудшилось, что обусловлено усложнением горно-геологических условий отработки пластов и ростом интенсивности проявлений горного давления. Неудовлетворительное состояние горных выработок и необходимость их ремонта сдерживают темпы очистных и горно-подготовительных работ, снижают технико-экономические показатели эксплуатации шахт. Так, затраты на поддержание выработок составляют до половины себестоимости добываемого угля.

Одним из перспективных направлений улучшения технико-экономических показателей горнодобывающих предприятий является применение малозатратных, ресурсосберегающих технологий крепления и поддержания выработок на основе использования анкерных крепей. Объемы применения этих крепей на шахтах Австралии, Китая, США составляют не менее 80%. В Донбассе этот показатель менее 5%, причем используются исключительно сталеполимерные анкеры. Существенным недостатком такой конструкции являются значительные затраты на ампулы с полимерной смолой (до 55% от стоимости материалов), с помощью которых анкеры закрепляются в породах.

Решить эту проблему можно, применяя простые и инновационные способы бесклеевой установки анкеров, в том числе и предложенный в Донецком национальном техническом университете способ установки анкера в направляющий шпур меньшего диаметра с помощью динамической нагрузки [1].

Сущность этого способа заключается в бурении в породном массиве шпура с диаметром, меньшим, чем у анкера, в который с помощью отбойного молотка устанавливается анкер. Рекомендуется способ при креплении рамно-анкерными крепями выработок, проводимых в породах I и II категорий устойчивости с прочностью на одноосное сжатие от 20 до 50 МПа при водопритоках до 3 м<sup>3</sup>/h.

Теоретические [2,3] и экспериментальные [4–6] исследования позволили разработать математические модели, описывающие устойчивость анкера, устанавливаемого данным способом. Получены зависимости, иллюстрирующие изменение времени установки анкера в направляющий шпур для различных типов пород с учетом коэффициента натяга, отношения модулей упругости породы и материала анкера, отношения длины анкера к его диаметру, а также определены изменения нагрузок, необходимых для преодоления сил трения при извлечении анкера из массива, представленного различными типами пород.

С учетом требований отраслевых нормативных документов [6–9] авторами разработана методика определения параметров анкеров, устанавливаемых с помощью динамической нагрузки в направляющий шпур с диаметром, меньшим, чем у анкера. При этом рассчитываем следующие параметры: диаметры анкера и направляющего шпура, длину и несущую способность анкера, плотность установки анкеров на закрепляемой поверхности. Алгоритм расчета представлен на рисунке.

Параметры определяем на основании горно-геологических и горно-технических условий проведения выработок с учетом требований действующих нормативных документов. Расчеты осуществляем в такой последовательности:

1. Определяем исходные данные для расчета:
  - физико-механические свойства вмещающих выработку пород;
  - горно-технические условия проведения выработки.

По образцам, отобраным в забойной части выработки, рассчитываем по стандартным методикам значения модулей упругости и прочности вмещающих пород. Расчеты выполняем с учетом значений коэффициентов ослабления, рекомендуемых нормативными документами.

2. Определяем средневзвешенную прочность пород, вмещающих выработку, согласно [9,10].

3. Рассчитываем ожидаемые смещения пород в незакрепленной выработке [9,10].

4. Выбираем предварительную схему расположения анкеров на закрепляемой поверхности [9].

5. Выбираем предварительную глубину анкерования, равную длине анкера  $l_a$ , которая должна быть не более 1.5 м.

6. На основании определенных величин  $U_s$  и  $U_r$  с использованием монограммы [9, рис. 5] принимаем нормативную нагрузку на анкерную крепь  $P^r$  и в соответствии с [9] устанавливаем ожидаемую на нее нагрузку  $P$ .

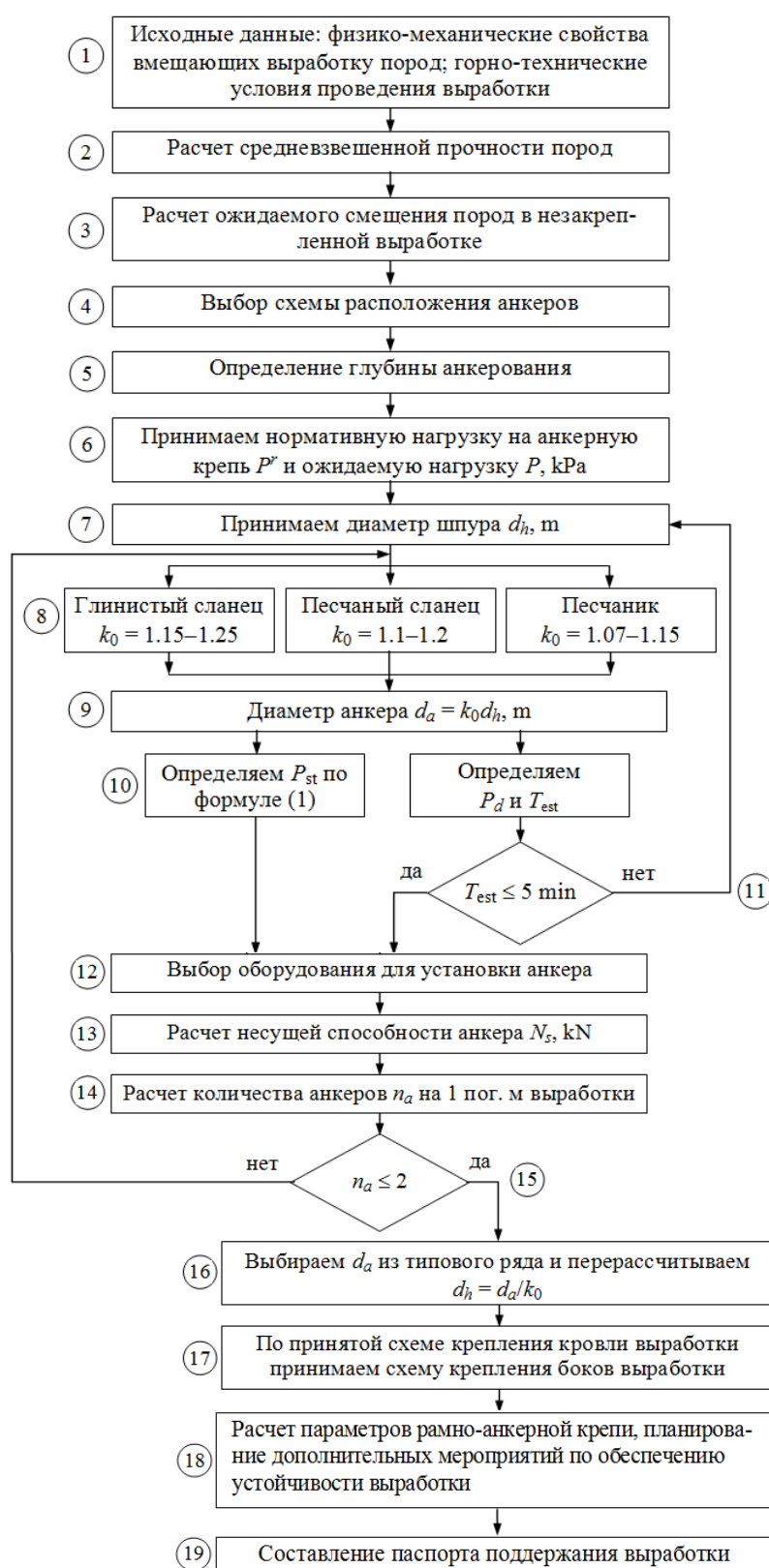


Рис. Алгоритм расчета параметров анкера

7. Предварительно принимаем диаметр шпура  $d_h$  для установки анкера.

8. По известным значениям модуля упругости породы  $E_r$  и материала анкера  $E_a$  ориентировочно принимаем значение коэффициента  $k_0 = d_a/d_h$  (где  $d_a, d_h$  – диаметры соответственно анкера и шпура) для различных пород:

- глинистых сланцев – 1.15–1.25;
- песчаных сланцев – 1.1–1.2;
- песчаников – 1.07–1.15.

9. Предварительно определяем значение диаметра анкера:  $d_a = k_0 d_h$ .

10. Рассчитываем значения статической  $P_{st}$  и динамической  $P_d$  нагрузок, необходимых для установки анкера, а также необходимое для этого время  $T_{est}$ :

$$P_{st}^r = 10453.7k_0 + 1366.4 \frac{E_r}{E_a} - 4015.6k_0^2 - 443.2k_0 \frac{E_r}{E_a} - 578.7 \left( \frac{E_r}{E_a} \right)^2 - 6635.2, \text{ kN}, \quad (1)$$

$$P_d^r = 2P_{st}^r, \quad (2)$$

$$T_{est} = 1442.2 \frac{E_r}{E_a} + 705.4k_0 + 2.4 \frac{l_a}{d_a} - 946.2, \text{ s}. \quad (3)$$

11, 12. По значению величины  $P_d$  выбираем оборудование для установки анкера. В случае, если расчетное время  $T_{est} \leq 5 \text{ min}$ , уменьшаем значение  $d_h$  и повторяем расчеты (пункты 8–10).

13. Рассчитываем несущую способность анкера  $N_s$  по формуле

$$N_s = 920.6 - 706.9k_0 - 501 \frac{E_r}{E_a} + 0.36 \frac{l_a}{d_a}, \text{ kN}. \quad (4)$$

14. Рассчитываем ориентировочное количество анкеров  $n_a$  на 1 погонный метр выработки:

$$n_a = P \frac{B}{N_s}, \quad (5)$$

где  $P$  – ожидаемая нагрузка на крепь (см. пункт 6), кПа;  $B$  – ширина (высота) выработки, м.

Принимаемое число анкеров должно быть целым (округляем с запасом в большую сторону), причем количество анкеров на  $1 \text{ m}^2$  закрепляемой поверхности не должно превышать 2.

15. В случае недостаточной величины несущей способности  $N_s$  изменяем значение коэффициента  $k_0$  в рекомендуемых пределах и повторяем расчет.

16. С учетом типового ряда анкеров диаметром  $d_a$ , выпускаемого промышленностью [8], окончательно принимаем диаметр шпура  $d_h$ .

17. Схему установки анкеров в боках выработки окончательно принимаем с учетом параметров крепления кровли выработки и технологии ведения горных работ.

18. Выполняем расчет параметров рамно-анкерной крепи и планируем дополнительные мероприятия по обеспечению устойчивости выработки.

19. На основании выполненных расчетов и типовых паспортов проведения горных выработок составляем паспорт поддержания выработки, который утверждаем в соответствии с требованиями действующих нормативных документов [6,9].

Применение предлагаемой методики расчета параметров анкеров, устанавливаемых с использованием динамической нагрузки, позволит повысить безопасность работ, улучшить состояние горных выработок, снизить материалоемкость и стоимость крепления.

1. А.О. Новиков, П.С. Дрипан, Научный вестник НИИГД «Респиратор» № 3(55), 91 (2018).
2. П.С. Дрипан, Сборник научных трудов ГОУ ВО ЛНР «ДонГТИ» № 20 (63), 31 (2020).
3. А.О. Новиков, П.С. Дрипан, Проблемы горного давления № 1–2(36–37), 10 (2019).
4. А.О. Новиков, П.С. Дрипан, И.Г. Старикова, Научный вестник НИИГД «Респиратор» № 1(58), 59 (2021).
5. А.О. Новиков, И.Н. Шестопалов, П.С. Дрипан, Сборник научных трудов ДонГТИ № 24 (67), 18 (2021).
6. Правила безопасности в угольных шахтах Донецкой Народной Республики, Министерство угля и энергетики Донецкой Народной Республики, Донецк (2016). Режим доступа: [http://mintek-dnr.ru/zue/pravila\\_bezopasnosti\\_na\\_ugolnykh\\_shakhtakh.pdf](http://mintek-dnr.ru/zue/pravila_bezopasnosti_na_ugolnykh_shakhtakh.pdf).
7. СОУ 10.1–00185790–002–2005 Правила технічної експлуатації вугільних шахт, Мінвуглепром України, Київ (2006).
8. СОУ 10.1.05411357.010:2014. Система обеспечения надежного и безопасного функционирования горных выработок с анкерным креплением. Общие технические требования, Міненерговугілля України, Київ (2014).
9. Указания по рациональному расположению, охране и поддержанию горных выработок на угольных шахтах СССР, ВНИМИ, Ленинград (1986).
10. СОУ 10.1.00185790.011:2006. Подготовительные выработки на пологих пластах. Выбор крепления, способов и средств охраны, Мінпаливенерго України, Київ (2006).

*A.O. Novikov, I.N. Shestopalov, E.V. Borisenko, P.S. Dripan*

## METHODOLOGY FOR CALCULATION OF THE PARAMETERS OF ANCHORS INSTALLED BY DYNAMIC LOAD

A method of calculation of the parameters of anchors installed in a guide hole by dynamic loading is developed.

**Keywords:** rock massive, installation method, anchor, hole, method of calculation of parameters

**Fig.** Calculation algorithm of anchor parameters

PACS: 07.55.Db, 84.32.Nh, 84.40.Ik, 84.71.Ba

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

## ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ТОК В ЗАМКНУТОЙ СВЕРХПРОВОДНИКОВОЙ ОБМОТКЕ

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

Статья поступила в редакцию 12 апреля 2022 года

*Описана методика измерения затухания постоянного тока в короткозамкнутом сверхпроводниковом контуре, которое обусловлено возникновением сопротивления в сверхпроводнике при воздействии внешнего переменного магнитного поля.*

**Ключевые слова:** композиционный проводник, сверхпроводниковый контур, сверхпроводниковый соленоид, переменное магнитное поле, индуктивность, сопротивление, резонансная частота, магнитометр ЯМР

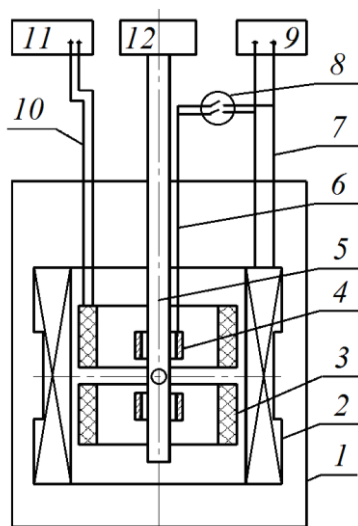
Изучение электрических потерь в сверхпроводниковых обмотках, находящихся в переменном магнитном поле, представляет значительный интерес с точки зрения их практического применения. При проникновении магнитного поля в глубь сверхпроводников в них возникает сопротивление, поэтому потери в сверхпроводниках в переменном магнитном поле являются обычными омическими потерями [1].

Технические сверхпроводники представляют собой композиты, состоящие из тонких сверхпроводниковых волокон, заключенных в металлической матрице. Основные ограничения, накладываемые на работу сверхпроводниковых соленоидов, трансформаторов, электродвигателей и генераторов, работающих на переменном токе или во внешнем переменном магнитном поле, определяются потерями энергии: на гистерезис намагниченности сверхпроводникового материала, на перетекание тока через металлическую матрицу от одного сверхпроводникового волокна к другому и на вихревые токи в матрице. Если по сверхпроводнику протекает транспортный ток, то гистерезисные потери возрастают на множитель  $[1 + (I_t/I_c)^2]$ , где  $I_t$  и  $I_c$  – соответственно транспортный и критический токи [2].

Применительно к образцам в виде небольших отрезков сверхпроводникового провода или небольших катушек для измерения потерь на переменном токе либо в переменном магнитном поле используются калориметрический и электрический методы [4,5]. Однако они не предназначены для измерения затухания тока в сверхпроводниковых обмотках, обусловленного влиянием переменного магнитного поля. С целью решения данной задачи нами создано устройство для измерения затухания постоянного тока в короткозамкну-

той сверхпроводниковой обмотке прецизионным измерителем магнитного поля – магнитометром ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Затухание тока в контуре определяется по затуханию собственного магнитного поля, что позволяет определить электрическое сопротивление в сверхпроводнике. Использование магнитометра ЯМР позволяет измерять магнитные поля с точностью  $10^{-5}$ – $10^{-8}$  Ое.

Схема устройства приведена на рисунке. В криостате 1 установлены сверхпроводниковый соленоид 2 для возбуждения постоянного магнитного поля и соосно ему – сверхпроводниковый соленоид 3 для возбуждения переменного магнитного поля. В отверстии соленоида 3 размещена исследуемая сверхпроводниковая обмотка – замкнутый контур 4, а в центре системы соленоид 2–соленоид 3–контур установлен датчик 5 магнитометра ЯМР 12 [6]. Для питания соленоида 2 и контура используют источник постоянного тока 9, а для питания соленоида 3 – источник переменного тока 11. Соленоиды 2, 3 и контур размещены коаксиально друг другу так, что их центры совпадают. Использование соленоида 2 обеспечивает возможность измерения затухания тока в контуре при одновременном воздействии на него как переменного, так и постоянного магнитных полей.



**Рис.** Схема устройства для измерения затухания тока в замкнутом сверхпроводниковом контуре

Для обеспечения высокой точности измерения магнитного поля однородность поля соленоида 2 находится на уровне  $\sim 10^{-5}$  Ое·см $^{-3}$ , а стабильность поля составляет не менее  $10^{-6}$  Ое·н $^{-1}$ , что обеспечивается замкнутым режимом работы соленоида за счет использования сверхпроводникового ключа [7].

Соленоид 3 служит для возбуждения переменного магнитного поля в области расположения контура и выполнен в виде двух одинаковых встречно включенных обмоток. Это обеспечивает нулевую индуктивную связь с соленоидом 2 и контуром.

Замкнутый сверхпроводниковым ключом контур изготовлен в виде колец Гельмгольца и создает собственное магнитное поле улучшенной однородности. Для обеспечения высокой стабильности магнитного поля соединительные контакты в соленоиде 2 и контуре выполнены холодной сваркой сверхпроводников с остаточным сопротивлением  $10^{-13}$ – $10^{-15}$   $\Omega$  [8].

Устройство работает следующим образом. Сначала от источника тока 9 по токовводам 7 в соленоид 2 вводят ток и возбуждают заданное значение постоянного магнитного поля  $H_0$ , после чего его сверхпроводниковый ключ (на рисунке не показан) замыкают, а соленоид переводят в замкнутый режим с высокой стабильностью поля.

Магнитометром ЯМР 12 измеряют резонансную частоту сигнала ядерной магнитной индукции. Магнитное поле соленоида  $H_0$  вычисляют по формуле

$$H_0 = f_0 / \gamma, \quad (1)$$

где  $f_0$  – резонансная частота сигнала ЯМР;  $\gamma$  – гиромагнитная константа вещества, на котором наблюдают сигнал ЯМР. Точность измерения резонансной частоты  $f_0$  зависит от амплитуды и ширины сигнала ЯМР, которые, в свою очередь, определяются однородностью магнитного поля: чем выше однородность поля, тем больше амплитуда и меньше ширина сигнала.

Затем от этого же источника питания по токовводам 6 через переключатель 8 вводят постоянный ток в сверхпроводниковый контур и с помощью ключа переводят его в замкнутый режим с высокой стабильностью поля. Контур с током создает собственное магнитное поле, в результате чего суммарное магнитное поле соленоида 2 и контура станет равным, например,  $H_1$ .

И, наконец, по токовводам 10 от источника питания 11 в соленоид 3 вводят ток и возбуждают переменное магнитное поле в области расположения контура. Вследствие того, что соленоид 3 в силу своей конструкции имеет нулевую индуктивную связь с соленоидом 2 и контуром, при возбуждении переменного магнитного поля ранее введенные токи в соленоиде 2 и контуре не изменяются, не изменяются и поля, создаваемые этими токами. Кроме того, переменное магнитное поле в соленоиде 3 возбуждают таким образом, чтобы его амплитуда со временем плавно уменьшалась от заданного значения до нуля. Такой характер переменного магнитного поля выбирают из соображения, что индуктивная связь соленоида 3 с соленоидом 2 и контуром может быть отлична от нуля (вследствие возможных неточностей изготовления обмоток) и замкнутые соленоид 2 и контур могут «реагировать» на переменное поле. В результате стабильность их полей может ухудшаться, а точность измерений – понижаться. Если же переменное магнитное поле во времени медленно уменьшается от заданного значения до нуля, стабильность поля соленоида 2 и контура не изменяется.

В результате воздействия переменного магнитного поля за счет потери энергии в контуре появляется электрическое сопротивление. По истечении определенного времени переменное магнитное поле выключают и магнито-

метром ЯМР измеряют новое значение суммарного магнитного поля  $H_2$  соленоида 2 и контура. Изменение магнитного поля от  $H_1$  до  $H_2$ , обусловленное затуханием тока в контуре, позволяет определить относительную величину затухания магнитного поля в контуре.

Затухание тока в контуре определяется из выражения

$$\frac{I_2 - I_1}{I_1} = \frac{H_2 - H_1}{H_1 - H_0}, \quad (2)$$

где  $I_1$  и  $I_2$  – соответственно начальное и конечное значения тока в сверхпроводниковом контуре.

С другой стороны, затухание тока за время  $t$  в замкнутой цепи индуктивностью  $L$  и сопротивлением  $R$  описывается уравнением

$$I_2 = I_1 \exp\left(-\frac{Rt}{L}\right), \quad (3)$$

которое при  $R(t/L) \ll 1$  приобретает вид

$$I_2 = I_1 \left(1 - \frac{Rt}{L}\right). \quad (4)$$

Подставив (4) в (2), получим выражение для сопротивления замкнутой цепи контура:

$$R = \frac{L}{t} \left| \frac{H_2 - H_1}{H_1 - H_0} \right|. \quad (5)$$

Для оценки величины сопротивления контура, которое обусловлено воздействием переменного магнитного поля, рассмотрим контур диаметром 20 мм, числом витков 20 и расчетным значением его индуктивности  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  Н. Пусть в контуре «заморожен» ток величиной 100 А, время воздействия переменного магнитного поля  $\sim 10^3$  с и степень затухания тока 1 А (1%). Тогда согласно (5) сопротивление контура составит  $\sim 10^{-10}$  Ω.

Отметим, что магнитометром ЯМР уверенно измеряют относительное изменение магнитного поля на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-8}$  Ое, что позволяет определять сопротивление в сверхпроводнике на уровне  $10^{-11}$ – $10^{-14}$  Ω.

### Выводы

Предложено устройство для измерения затухания постоянного тока в замкнутом сверхпроводниковом контуре при воздействии на него переменным магнитным полем. Устройство позволяет измерять возникшее сопротивление в контуре на уровне  $\sim 10^{-10}$  Ω и ниже. Высокая точность измерений обеспечивается за счет использования магнитометра ЯМР.

1. М. Уилсон, Сверхпроводящие магниты, Мир, Москва (1985).
2. T. Ogasawara, Y. Takahashi, K. Kanbara, Y. Kubota, K. Yasohama, K. Yasukochi, Cryogenics **20**, 216 (1980).

3. G. Hlasnik, J.P. Lefrançois, J.P. Pouillange, SEDAP 69-308, SUP 84, 1969; SEDAP 18/11 (1969).
4. W.A. Fietz, Rev. Sci. Instrum. **36**, 1621 (1965).
5. А.А. Глуценко, А.Я. Лаптиенко, Н.Н. Карагай, В.И. Курочкин, Измерительная техника № 6, 56 (1984).
6. Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, А.Я. Лаптиенко, Д.О. Федюк, ПТЭ № 3, 95 (2021).
7. А.Я. Лаптиенко, В.А. Похилов, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая и ядерная физика, ХФТИ АН УССР, Харьков (1986), вып. 2(6), с. 27.

*N.V. Taryanik, D.V. Varyukhin, D.O. Fedyuk, L.N. Prokofieva*

#### EFFECT OF ALTERNATING MAGNETIC FIELD ON THE CURRENT IN A CLOSED SUPERCONDUCTING COIL

The method of measurement of attenuation of direct current in a short-circuited superconducting contour is described. The attenuation is determined by the resistance emerged in a superconductor under the effect of external alternating magnetic field.

**Keywords:** composition conductor, superconducting circuit, superconducting solenoid, alternating magnetic field, inductance, resistance, resonance frequency, NMR magnetometer

**Fig.** Scheme of the device for measurement of attenuation of the current in a short-circuited superconducting contour

**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. Минаков*, ФТВД **13**, № 3, 36 (2003).

**8. Подписуточные подписи** должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка желательно выносить в подписуточную подпись.

**9. Сведения об авторах** необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные адреса и телефоны.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

*Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подписуточных подписей должна давать ясное представление о сути работы.*

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 09.06.2022 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.  
Усл. печ. л. 10.5. Уч.-изд. л. 10.93. Тираж 100 экз. Зак. № 112. Цена свободная.