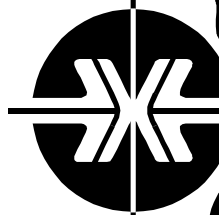


Донецкий физико-
технический
институт
им. А.А. Галкина



Физика и Техника Высоких Давлений

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

2 том 33
2023

Содержание

УТЯШЕВ Ф.З., СУХОРУКОВ Р.Ю. Комбинация осевой и ротационной деформаций как метод получения ультрамелкозернистых полуфабрикатов из жаропрочных сплавов	5
МЕТЛОВ Л.С. Условие слабой тетрагональности в фазовых переходах беспорядок–порядок на примере сплава Fe_3Al	16
ПРОХОРОВ А.А., МИНИКАЕВ Р., ПРОХОРОВ А.Д. Эффект Яна–Теллера и лигандная сверхтонкая структура иона Cu^{2+} в кристаллах $\text{EuAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4$	27
ЧЕРВИНСКИЙ Д.А., ХРИСТОВ А.В., ШЕЛЕСТ В.В. Различные формулировки соотношения Грюнайзена	40
РЫБАЛКА А.Е., РУМЯНЦЕВ В.В., ФЕДОРОВ С.А., ГУМЕННИК К.В., MISHCHENKO A.V. Зависимость плотности состояний экситоноподобных возбуждений от концентрации дефектов в неидеальной цепочке микропор	61

<i>БЕЛИЧКО Д.Р., ВОЛКОВА Г.К., КОНСТАНТИНОВА Т.Е., МАЛЕЦКИЙ А.В.</i> Эффект легирования керамики на основе диоксида циркония оксидами кремния и алюминия	69
<i>НИКОЛАЕНКО Ю.М., БУТЬКО В.Г., ГУСЕВ А.А., ЭФРОС Н.Б.</i> Энергетический аспект дефектообразования в тонких пленках $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$	80
<i>ДРОБОТЬКО В.Ф., МЯСНИКОВА Л.П., BORЗЕНКО А.П., МАРИХИН В.А., БОЙКО Ю.М., ТКАЧЕНКО В.М., МАКМАК И.М., ПИСЬМЕНОВА Н.Е., РАДОВАНОВА Е.И., ТЕРЕХОВ С.А.</i> Двух-этапный метод получения высокопрочных лент СВМПЭ путем твердофазного формования	86
<i>ГРЕБНЕВА Е.А.</i> Модель образования горячих и холодных пятен ультрафиолетового мутагенеза на участке двухцепочечной молекулы ДНК <i>supF</i> гена	101
<i>ТАРЯНИК Н.В., ВАРЮХИН Д.В., СОЛЁНЫЙ В.Н.</i> Тестирование характеристик слабомагнитных конструкционных материалов	112

Contents

<i>UTYASHEV F.Z., SUKHORUKOV R.Y.</i> Combination of axial and rotational deformations as a method of processing of ultra-fine grain semi-fabricated products made of heat-resistant alloys.....	5
<i>METLOV L.S.</i> Condition of weak tetragonality in order-disorder phase transitions by the example of the Fe ₃ Al alloy	16
<i>PROKHOROV A.A., MINIKAEV R., PROKHOROV A.D.</i> Jahn-Teller effect and ligand superfine structure of the Cu ²⁺ ion in the crystals of EuAl ₃ (BO ₃) ₄ and YAl ₃ (BO ₃) ₄	27
<i>CHERVINSKII D.A., KHRISTOV A.V., SHELEST V.V.</i> Different formulations of Grüneisen relation.....	40
<i>RYBALK A.Ye., RUMYANTSEV V.V., FEDOROV S.A., GUMENNIK K.V., MISHCHENKO A.V.</i> Dependence of density of states of exciton-like excitations on the defect concentration in a non-ideal chain of micropores	61

<i>BELICHKO D.R., VOLKOVA G.K., KONSTANTINOVA T.Ye., MALETSKII A.V.</i> Effect of zirconia-based ceramics doping by silicon oxide and aluminum oxide	69
<i>NIKOLAENKO Yu.M., BUTKO V.G., GUSEV A.A., EFROS N.B.</i> Energy aspect of defect formation in thin films of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$	80
<i>DROBOTKO V.F., MYASNIKOVA L.P., BORZENKO A.P., MARIKHIN V.A., BOIKO Yu.M., TKACHENKO V.M., MAKMAK I.M., PIS'MENOVA N.E., RADOVANOVA E.I., TEREKHOV S.A.</i> Two-stage method for obtaining high-strength UHMWPE tapes by solid-phase forming	86
<i>GREBNEVA H.A.</i> Model of formation of hot and cold spots of ultraviolet mutagenesis in a segment of double-stranded DNA molecule of the <i>supF</i> gene	101
<i>TARYANIK N.V., VARYUKHIN D.V., SOLENYI V.N.</i> Testing of characteristics of weak-magnetic constructional materials	112

PACS: 62.20.Fe

Ф.З. Утяшев¹, Р.Ю. Сухоруков²

КОМБИНАЦИЯ ОСЕВОЙ И РОТАЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИЙ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

¹Уфимский университет науки и технологий

²Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва

Статья поступила в редакцию 23 марта 2023 года

Ультрамелкозернистые (УМЗ) полуфабрикаты из жаропрочных сплавов на основе никеля и железа¹ используют для изготовления деталей ротора газотурбинных двигателей в условиях сверхпластической деформации (СПД). Технология получения таких полуфабрикатов в западных странах, известная как геторайзинг-процесс, является дорогостоящей, поскольку осуществляется с использованием мощного оборудования и безокислительной атмосферы [1]. В данной работе рассмотрена возможность применения более экономичного процесса – интенсивной пластической деформации суперсплавов методом кручения под сжимающим давлением в режиме СПД или, напротив, кручения с растяжением, осуществляемого в условиях обычной воздушной среды. В обработке металлов давлением метод кручения под давлением известен как осадка с кручением [2]. Этот метод позволяет значительно снизить критически важную осевую нагрузку на инструмент, который требуется нагревать до высокой температуры деформации, и существенно уменьшить количество операций, необходимых для формирования однородной УМЗ-структуры в прутках и дисках больших диаметров.

Ключевые слова: сверхпластичность, осадка с кручением, жаропрочные сплавы, сдвиговая и ротационная компоненты деформации, границы деформационного происхождения

Введение

В процессе реализации методов интенсивной пластической деформации металлические материалы испытывают сложное нагружение, при котором вследствие значительного изменения ориентации тензора деформации последняя становится немонотонной [3–5]. В этом случае длина и кривизна траектории деформации определяют структурообразование. Длина траектории определяет степень деформации, необходимую для возникновения множества границ деформационного происхождения микрополос, а кривизна – угол разориентировки таких границ. Немонотонность деформации является причиной множественных пересечений гра-

¹ Во многих странах такие сплавы называют суперсплавами.

ниц деформационного происхождения и формирования сетки большеугловых границ мелких зерен. К числу таких немонотонных методов интенсивной пластической деформации принадлежит кручение под давлением, которое широко применяется для получения наноматериалов и исследования их физико-механических свойств [6–9]. Однако этим методом изготавливают небольшие цилиндрические образцы – диски диаметром 10–20 mm и толщиной обычно менее одного миллиметра. Из-за недостаточной изученности механики кручения под давлением этот процесс практически невозможно использовать для изготовления больших дисков из труднодеформируемых жаропрочных сплавов для газотурбинных двигателей.

В настоящей работе показано, что если кручение под давлением жаропрочных сплавов осуществлять в температурно-скоростном режиме сверхпластичности, то такую деформацию можно реализовать при небольшом давлении и с меньшей степенью сдвиговой (формоизменяющей) деформации, чем обычно, что позволит использовать данный метод для изготовления дисков газотурбинных двигателей больших диаметров. Но для этого важно обеспечить рациональное распределение сдвиговой и ротационной компонент деформации в заготовке для образования в условиях СПД множества центров рекристаллизации. Такими центрами становятся границы деформационного происхождения, отличающиеся повышенными значениями кривизны и кручения [10,11].

В этой связи следует отметить, что нет данных о применении в промышленных странах кручения под давлением для изготовления дисков газотурбинных двигателей из суперсплавов. В России для развития динамической рекристаллизации и измельчения зерен в дисках из жаропрочных сплавов используют дробную квазиизотермическую осадку цилиндрических заготовок [12]. Их помещают в теплоизолирующий контейнер и деформируют за 3–4 перехода со степенями деформации 25–30% в каждом, между которыми проводят длительные рекристаллизационные отжиги. Из-за многооперационности и нестационарности температурных условий обработки такой процесс изготовления дисков газотурбинных двигателей становится не только трудоемким, но и приводит к трещинообразованию. При этом в осаженных шайбах формируется неоднородная УМЗ-структура, искажается их форма, что существенно (до 50%) снижает коэффициент использования металла.

Кручение под давлением в режиме СПД позволяет повысить эффективность процесса образования УМЗ-структуры в жаропрочных сплавах, избежать трещинообразования и снизить число операций вплоть до одной. Впервые возможность применения кручения под давлением была изучена в работе [2]. В ней этот процесс проанализирован для материалов с различной исходной реологией, характерной для изотермической деформации крупнозернистого и УМЗ-материалов, что согласуется с режимом СПД, приводящим к измельчению зерен. Более того, позднее было показано, что изготавливать УМЗ-полуфабрикаты из жаропрочных сплавов можно не только кручением под давлением, но и кручением с растяжением [3,13]. Поэтому в данной работе результаты исследования напря-

женно-деформированного состояния и практического использования кручения рассмотрены ниже с разной направленностью вектора осевой силы как для случая сжатия цилиндрической заготовки, так и для ее растяжения.

1. Деформированное состояние материала при комбинированной деформации

Допустим, что цилиндрическая заготовка с исходным радиусом r_0 и длиной L_0 одновременно подвергается равномерному растяжению (осадке) со скоростью v при постоянной температуре и кручению с угловой скоростью ω . В цилиндрической системе координат (r, φ, z) компоненты вектора скорости u материальной точки, отвечающие граничным условиям и несжимаемости, имеют вид

$$u_r = -rv / 2L, \quad \varphi = \omega zr / L, \quad u_z = zv / L. \quad (1)$$

В соответствии с известными формулами [14] тензор скорости деформации запишем

$$\{\xi_{ij}\} = \begin{pmatrix} -v/2L & 0 & 0 \\ 0 & -v/2L & r\omega/2L \\ 0 & r\omega/2L & v/L \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Интенсивность скорости деформации представим выражением

$$\xi_e = \sqrt{\frac{2}{3} \xi_{ij} \xi_{ij}} = \frac{1}{L} = \sqrt{v^2 + \frac{r^2 \omega^2}{3}}. \quad (3)$$

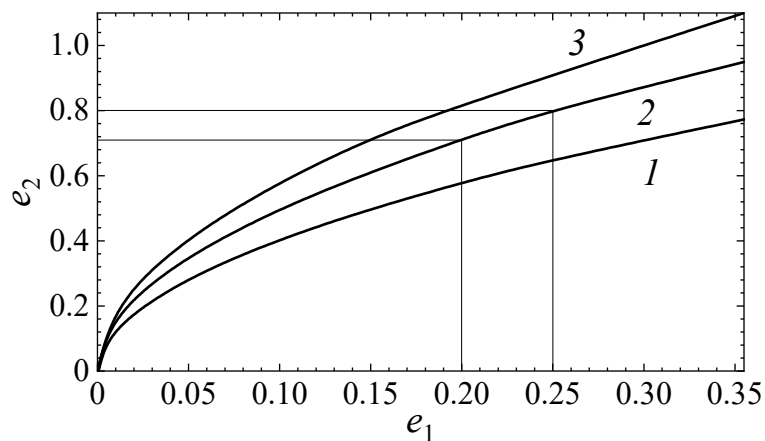


Рис. 1. Траектории деформации при соотношениях $e_2/e_1 = c_i$ для $i = 1, 2, 3$

Интегрирование величины ξ_e по времени деформации приводит к громоздкой зависимости степени деформации от ее осевой и ротационной компонент. Для анализа деформирования материала, необходимого для

измельчения зерен, удобнее использовать траекторию деформации в плоской системе координат, в которой абсцисса e_1 и ордината e_2 показывают степень соответственно осевой и ротационной деформаций. Учитывая, что линейная скорость движения активного инструмента $v = dL/dt$, а вращения $\omega = d\varphi/dt$, на основе формулы (3) запишем:

$$(de)^2 = (de_1)^2 + (de_2)^2, \quad (4)$$

где

$$de_1 = d(L/L_0), \quad de_2 = r d\varphi / L\sqrt{3}. \quad (5)$$

Траекторию деформации определит кривая перемещения конца вектора $\mathbf{e} = e_1\mathbf{i} + e_2\mathbf{j}$, где $e_1 = \ln(L/L_0)$, $e_2 = \int (r/L\sqrt{3})d\varphi$. Варианты траекторий, полученные при различных соотношениях $e_2/e_1 = c_i$ (где $i = 1, 2, 3$), представлены на рис. 1. Как видим, при $c_i \geq 2$ даже в случае небольшой осадки со степенью $e_1 \geq 0.2-0.25$ ротационная составляющая достигает величины $e_2 \geq 0.7-0.8$, достаточной для измельчения зерен [3].

2. Напряженное состояние и осевая сила при комбинированной деформации

Установить интенсивность напряжений можно, используя гипотезу о пропорциональности девиаторов скоростей деформации и напряжений S_{ij} , допустимую для умеренных сдвиговых деформаций. Девиатор напряжений в соответствии с этой гипотезой имеет вид, аналогичный девиатору скоростей:

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} S_{rr} & 0 & 0 \\ 0 & S_{\varphi\varphi} & S_{\varphi z} \\ 0 & S_{z\varphi} & S_{zz} \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Исходя из этого, интенсивность напряжений описывается выражением

$$\sigma_e = \sqrt{\frac{3}{2} S_{ij} S_{ij}} = \frac{3}{2} S_{zz} \sqrt{1 + \frac{r^2 \omega^2}{3v^2}}. \quad (7)$$

Для изотермической деформации с небольшими скоростями, характерными для режима СПД и не вызывающими разогрев заготовки, уравнения движения сплошной среды в цилиндрической системе координат сводятся к уравнениям равновесия:

$$\begin{aligned} d\sigma_{rr} / dz = 0 &\Rightarrow \sigma_{rr} = \sigma_{rr}(z), \\ d\sigma_{\varphi z} / dz = 0 &\Rightarrow \sigma_{\varphi z} = \sigma_{\varphi z}(r), \\ d\sigma_{zz} / dz = 0 &\Rightarrow \sigma_{zz} = \sigma_{zz}(r). \end{aligned} \quad (8)$$

Применяя смешанные граничные условия, где заданы осевая и угловая скорости движения торцов деформируемого цилиндра друг относительно друга, определяем компоненты тензора напряжений. Помимо этого, принимаем следующее условие:

$$\sigma_{rr}|_{r=R} = -p_0. \quad (9)$$

Здесь p_0 – гидростатическое давление, приложенное извне.

Отсюда находим

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\varphi\varphi} = -p_0, \quad \sigma_{zz} = \frac{3}{2}S_{zz} - p_0. \quad (10)$$

Учитывая уравнения равновесия (8), получаем

$$\sigma_{zz} = \sigma_e / \sqrt{1 + r^2 \omega^2 / 3v^2} - p_0. \quad (11)$$

Величину осевого усилия определяем по формуле

$$P_z = \iint_S (\sigma_{zz} + p_0) dS = \iint_S \sigma_e / \sqrt{1 + r^2 \omega^2 / 3v^2} dS, \quad (12)$$

где S – область интегрирования по площади торцевой поверхности цилиндра.

Осевую силу, необходимую для деформации образца при кручении, сопоставим с силой деформации в отсутствие кручения. При этом требуется знать реологическое определяющее соотношение, связывающее напряжение с деформацией. Для жаропрочных сплавов установление определяющих соотношений при горячей деформации является трудоемкой задачей ввиду изменения микроструктуры (поскольку в исходном состоянии она может быть крупнозернистой, полученной в результате горячей деформации, литья или методом порошковой металлургии). Для сравнительной оценки сил в качестве определяющих соотношений сил можно использовать реологические уравнения, приведенные в [2]: 1) для нелинейно-вязкой среды, 2) для вязкопластичной. Эти уравнения позволяют достаточно адекватно описывать поведение материала на начальной и завершающей стадиях горячей изотермической деформации в условиях СПД.

Для нелинейно-вязкой среды уравнение имеет вид

$$\sigma = K \xi^m. \quad (13)$$

Здесь $K = \text{const}$; ξ – скорость деформации; $m = d(\log \sigma) / d(\log \xi)$ – коэффициент скоростной чувствительности, характеризующий вязкость материала.

Для вязкопластичной среды уравнение запишем как

$$\sigma = \sigma_0 + A \xi, \quad (14)$$

где $A = 3\mu$, μ – вязкость материала.

Величину осевой силы при осадке с кручением P_k получим, подставляя первое определяющее соотношение в формулу (12):

$$P_k = K \left[\frac{\nu}{L_0(1+\varepsilon)} \right]^m \frac{\pi r_0^2}{1+\varepsilon} \frac{3(1+\varepsilon)}{\theta^2} \frac{2}{1+m} \left\{ \left[1 + \frac{\theta^2}{3(1+\varepsilon)} \right]^{\frac{m+1}{2}} - 1 \right\}. \quad (15)$$

Здесь $e = \nu_0 t / L_0$ и $\theta = r_0 \omega_0 / \nu_0$ – относительные параметры соответственно осевой и ротационной деформаций.

В случае осадки без кручения ($P_0 = 0$) силу осадки выражаем в виде

$$P_0 = K \left[\frac{\nu}{L_0(1+e)} \right]^m \frac{\pi r_0^2}{1+e}. \quad (16)$$

Снижение осевой силы определим как частное от деления выражения (15) на (16). Аналогичное снижение найдем и для вязкопластичной среды, используя в знаменателе уравнение (14).

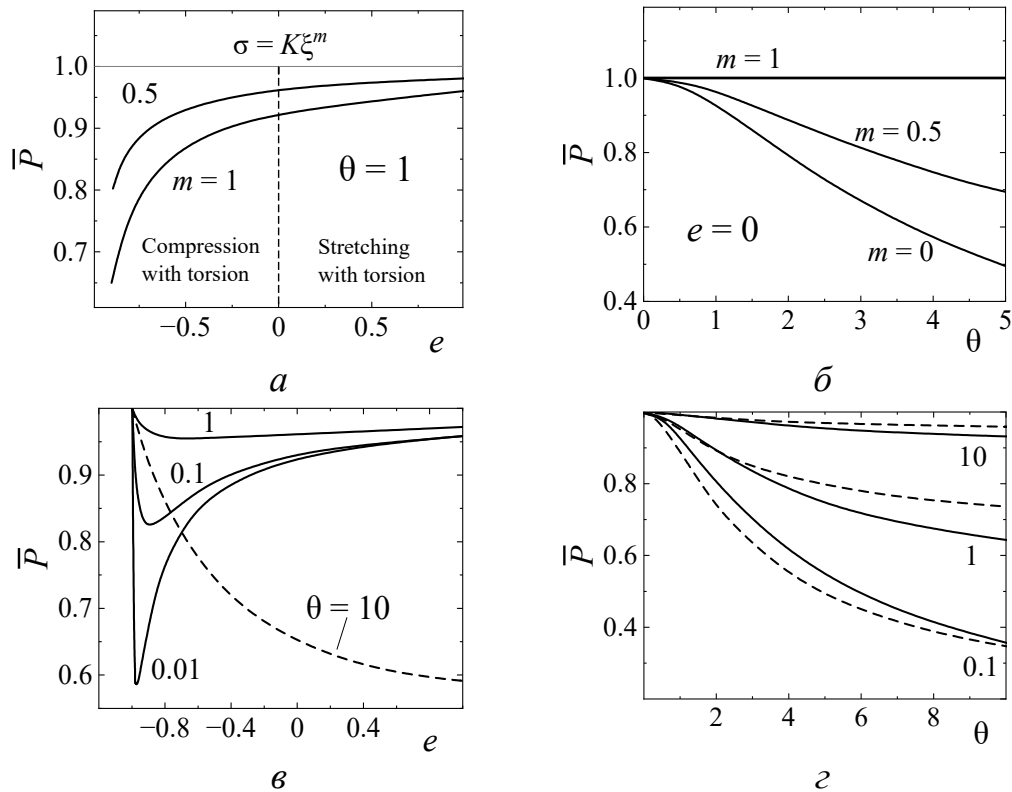


Рис. 2. Снижение осевой силы при различных параметрах деформации: a, b – для нелинейно-вязкого материала, v, z – для вязкопластичного. Штриховые кривые построены по результатам, полученным при: $v - \theta = 10$ и $k = 1$; $z - e = -0.5$ и различных значениях $k = A\nu/\sigma_0 L_0$ (отмечены цифрами у кривых). Более подробное описание рисунка представлено в работе [3]

На рис. 2 показано снижение осевой силы для нелинейно-вязкого и вязкопластичного материалов. Во всех случаях очевидное снижение относительной силы зависит от различных параметров, влияние которых детально рассмотрено в работе [3]. Для качественного анализа важно подчеркнуть, что представленные графики демонстрируют эффект снижения осевого усилия в 1.2–2.5 раза, а также отметить, что расчетные данные согласуются с экспериментальными результатами, приведенными в [15].

3. Результаты экспериментальных исследований

Основные положения работы подтверждены экспериментальными исследованиями, проведенными на станах для формообразования деталей из жаропрочных сплавов (дисков, полых валов) в условиях СПД, совместно разработанных и изготовленных в Институте машиноведения им. А.А. Благонравова РАН и Институте проблем сверхпластичности металлов РАН [16–18]. В частности, образец из титанового сплава ВТ9 с исходной крупнозернистой структурой изготовили диаметром 100 mm и длиной 700 mm (рис. 3) и нагрели в камере раскатного стана до 950°C. Далее произвели закручивание на 2160° (6 оборотов) со скоростью 0.6 г/м при одновременном растяжении на 15 mm.

Металлографические исследования выявили, что в результате деформации в сплаве сформировалась УМЗ-структура с размером зерен менее 10 μm.

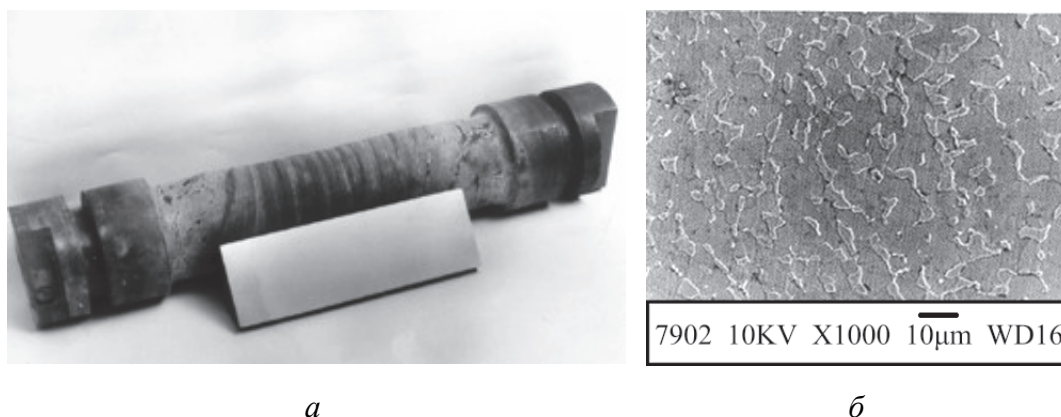


Рис. 3. Образец из жаропрочного сплава ВТ9, подвергнутый растяжению с кручением на стане для раскатки дисков, (*a*) и его макротемплет с однородной УМЗ-структурой (*б*)

Для технологической реализации комбинированной деформации были разработаны способы и устройства [18,19], позволяющие изготавливать УМЗ-прутки и диски из жаропрочных сплавов. Один из примеров такого устройства – изотермический штамп – представлен на рис. 4.

Принцип работы штампа следующий. Нагретую и покрытую стеклосмазкой заготовку с исходной крупнозернистой структурой устанавливают на нижний боек. Верхний боек опускают на заготовку. После ее подогрева до температуры деформации производят осадку заготовки с од-

новременным кручением в режиме СПД. Операцию деформации завершают после установления стационарного режима кручения нижнего бойка вследствие трансформации исходной микроструктуры в ультрамелкозернистую, при которой напряжение течения сплава становится постоянной величиной. Затем осевое давление снижают до нуля, верхний боек поднимают на расстояние, равное глубине пазов на гравюрах инструмента, и производят реверсивное кручение нижнего бойка для отделения диска от поверхности штампа. Далее верхний боек поднимают на расстояние, необходимое для введения захвата в зону штампа, и извлекают диск.

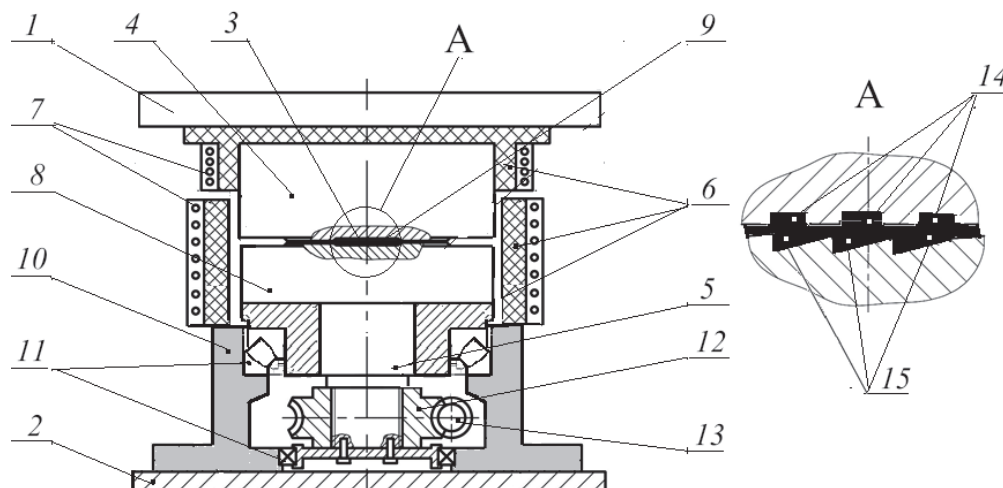


Рис. 4. Схематическое изображение изотермического штампа: 1, 2 – соответственно верхняя и нижняя плиты штампа; 3 – диск; 4, 5 – соответственно верхний и нижний бойки; 6 – теплоизоляция; 7 – индукционный нагреватель; 8, 9 – гравюры соответственно нижнего и верхнего бойков; 10, 11 – подшипники; 12, 13 – червячный редуктор; 14, 15 – пазы на гравюрах штампа для передачи крутящего момента

4. Обсуждение результатов

Эффект снижения осевого усилия комбинированной деформации. В кристаллических материалах решеточные дислокации являются носителями деформации сдвига. Для их перемещений требуются напряжения, способствующие генерации дислокаций и преодолению сопротивления их скольжению в кристаллической решетке. Суммой этих напряжений определяется общее напряжение, необходимое для деформации. При кручении с растяжением момент кручения $M = \tau_s V$ (где τ_s – напряжение сдвига, V – объем очага деформации заготовки) активизирует генерацию дислокаций. Роль осевой силы состоит лишь в создании напряжения, которое ориентирует вектор кристаллографического скольжения дислокаций в направлении, обеспечивающем удлинение образца. При отсутствии кручения осевая сила становится ответственной как за производство дислокаций, так и за их перемещение в направлении деформации образца. Поэтому по величине она больше, чем при совместно выполняемых осевой и ротационной деформациях.

В случае осадки с кручением передача на заготовку момента кручения от инструмента осуществляется за счет профилирования поверхности бойков и формирования на торцах заготовки адекватной поверхности. Осадку заготовки обеспечивает осевая сила. При этом вследствие применения стеклосмазки снижается реактивное радиальное трение, препятствующее «растеканию» заготовки, и соответственно дополнительно уменьшается осевая сила.

Механизм измельчения зерен. Формирование УМЗ-структуры в жаропрочных сплавах при кручении в режиме СПД обусловлено появлением центров рекристаллизации (участков с большой кривизной границ деформационного происхождения), миграция которых вызывает образование множества мелких зерен. В свою очередь, формирование таких границ связано со значительным вкладом ротационной компоненты деформации. В результате измельчения зерен увеличивается протяженность большеугловых границ, механизм сдвига становится зернограницным – соответствующим переходу материала в состояние СПД.

Выводы

Выявлено напряженно-деформированное состояние материала при комбинированной пластической деформации образцов методами кручения с одноосным сжатием или растяжением в изотермических условиях среды. Установлен механизм значительного снижения осевой силы и накопления степени деформации, необходимой для формирования УМЗ-структуры в заготовках из жаропрочных сплавов. С практической точки зрения применение процесса кручения под давлением в режиме СПД позволит значительно упростить технологию, оборудование и инструмент для изготовления УМЗ-полуфабрикатов (дисков и прутков) из жаропрочных сплавов. Вследствие снижения осевой силы повысится стойкость инструмента, уменьшатся мощность оборудования и размеры инструмента. Количество операций, необходимых для получения УМЗ-структуры в суперсплавах, сократится вплоть до одной.

1. R.L. Athey, J.B. Moore, Progress Report on the Gatorizing™ Forging Process. National Aerospace Engineering and Manufacturing meeting, Nov. 17–20 1975, Los Angeles (1975), pp. 1–11.
2. Ф.У. Еникеев, В.Г. Рыжков, Ф.З. Утяшев, Пробл. прочности № 6, 69 (1994).
3. O.A. Kaibyshev, F.Z. Utyashev, Superplasticity: Microstructural Refinement and Superplastic Roll Forming, ISTC Science and Technology Series, Volume 3, Futurepast, Arlington, Virginia USA (2005)
4. F.Z. Utyashev, Y.E. Beygelzimer, R.Z. Valiev, Adv. Eng. Mater. **23**, 2100110 (2021).
5. A.P. Zhilyaev, A.I. Pshenichnyuk, F.Z. Utyashev, G.I. Raab, Superplasticity and Grain Boundaries in Ultrafine-Grained Materials, Woodhead Publishing, Duxford (UK) (2020).

6. *P. Asghari-Rad, P. Sathiyamoorthi, N. Nguyen, J. Bae, H. Shahmir, H.-S. Kim*, Mater. Sci. Eng. **A771**, 138604 (2020); DOI:10.1016/j.msea.2019.138604.
7. *A. Shuitcev, D.V. Gunderov, B. Sun, L. Li, R.Z. Valiev, Y.X. Tong*, J. Mater. Sci. Technol. **52**, 218 (2020); DOI:10.1016/j.jmst.2020.01.065.
8. *M. Kawasaki, S.H. Jung, J.-M. Park, J. Lee, J. Jang, J.-K. Han*, Adv. Eng. Mater. **22**, 1900483 (2020); DOI:10.1002/adem.201900483.
9. *Z. Horita, Y. Tang, T. Masuda, Y. Takizawa*, Mater. Trans. **61**, 1177 (2020); DOI:10.2320/matertrans.MT-M2020074.
10. *D.A. Hughes, N. Hansen*, Acta Mater. **48**, 2985 (2000); DOI:10.1016/S1359-6454(00)00082-3.
11. *И.И. Новиков*, Теория термической обработки металлов, Металлургия, Москва (1986).
12. Пат. 2119842 РФ, МПК В 21 К 1/32, С 22 F 1/10. Способ изготовления осесимметричных деталей и способ изготовления заготовок из многофазных сплавов (варианты), *Ф.З. Утяшев, О.А. Кайбышев, В.А. Валитов*.
13. Пат. 2159162 РФ. Способ обработки заготовок из металлов и сплавов, *Ф.З. Утяшев, О.А. Кайбышев, О.Р. Валиахметов*.
14. *Л.И. Седов*, Механика сплошной среды, Наука, Москва (1973).
15. *О.М. Смирнов, А.Н. Ершов, В.А. Кропотов, Нур Беррабах*, Кузнечно-штамповочное производство № 1, 7 (1997).
16. *M.I. Nagimov, S.K. Mukhtarov, F.Z. Utyashev, G.I. Raab, R.Y. Sukhorukov*, J. Mach. Manuf. Reliab. **46**, 596 (2017).
17. *В.Л. Афонин, Л.В. Гаврилина, А.Р. Ибрагимов, И.М. Кондратьев, С.В. Морозов, Д.Л. Раков, А.Н. Смоленцев, Р.Ю. Сухоруков, А.М. Шитов*, Исследования и разработка инновационных технологических процессов и интеллектуальных систем управления для изготовления деталей газотурбинных двигателей (ГТД), Р.Ю. Сухоруков (ред.), Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва (2019).
18. *О.А. Кайбышев, Ф.З. Утяшев*, Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов, Наука, Москва (2002).
19. Пат. на полезную модель 216591 РФ. Штамп для горячего деформирования дисков газотурбинных двигателей, *Р.Ю. Сухоруков, Н.Ф. Кошачев, Ф.З. Утяшев, В.А. Валитов, А.Р. Ибрагимов*.

F.Z. Utyashev, R.Y. Sukhorukov

COMBINATION OF AXIAL AND ROTATIONAL DEFORMATIONS AS A METHOD OF PROCESSING OF ULTRA-FINE GRAIN SEMI-FABRICATED PRODUCTS MADE OF HEAT-RESISTANT ALLOYS

Ultrafine-grained (UFG) semi-finished products made of heat-resistant alloys based on nickel and iron are applied to the manufacture of parts for gas turbine engines under superplastic deformation (SPD). The technology for production of the semi-finished products is known as the getraising process. It is expensive because of required powerful equipment and non-oxidizing atmosphere [1]. The present paper reports possible application of more economical process, that is intensive plastic deformation of superal-

loys by torsion with uniaxial compression or stretching in isothermal air conditions. The method of twisting under compression is known as torsional settlement [2]. The method allows reduced the critical load on the tool that should be heated up to a high temperature of deformation. The number of operations providing uniform UFG structure of large-sized superalloy products (rods and disks) is reduced, too.

Keywords: superplasticity, torsional settlement, heat-resistant alloys, shear and rotation components of deformation, boundaries of deformation origin

Fig. 1. Deformation trajectories at the ratio $e_2/e_1 = c_i$ for $i = 1, 2, 3$

Fig. 2. Reduction of axial force at varied deformation: $a, \bar{\sigma}$ – for a non-linear viscous material, σ, ε – for a viscoplastic one. Dashed curves represent results obtained at: $\sigma - \theta = 10$ and $k = 1$; $\varepsilon - e = -0.5$ and varied $k = Av/\sigma_0 L_0$ (marked by numbers). Detailed description of the figure see in [3]

Fig. 3. Sample made of heat-resistant alloy BT9, subjected to stretching and twisting on a disk-rolling mill, (a) and the macro-template with uniform UFG structure ($\bar{\sigma}$)

Fig. 4. Scheme of the isothermal press tool: 1, 2 – top and bottom plates; 3 – disc; 4, 5 – top and bottom heads; 6 – thermal isolation; 7 – induction heater; 8, 9 – engraving of top and bottom heads; 10, 11 – supports; 12, 13 – worm gear; 14, 15 – slots on engravings of the press tool for transmission of twisting moment

PACS: 05.70.Fh, 64.70.Kb

Л.С. Метлов

УСЛОВИЕ СЛАБОЙ ТЕТРАГОНАЛЬНОСТИ В ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ БЕСПОРЯДОК–ПОРЯДОК НА ПРИМЕРЕ СПЛАВА Fe_3Al

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

Статья поступила в редакцию 10 апреля 2023 года

Продолжено развитие варианта теории Ландау, представленного автором ранее [1], для описания фазовых переходов беспорядок–порядок, например, в сплавах Fe_3Al . В настоящей статье одновременно используются понятия деформационного и концентрационного параметров порядка, как взаимно дополняющих друг друга. Получены аналитические выражения для компонентов деформационного параметра порядка в области частичного и полного упорядочения сплава. Предложена трактовка возникновения слабой тетрагональности сплавов как результата разделения компонентов по подрешеткам при протекании фазового перехода беспорядок–полубеспорядок и полубеспорядок–порядок (по крайней мере, для сплава Fe_3Al). Зависимость равновесного значения деформационного параметра порядка от степени взаимодействия его с концентрационными параметрами порядка проиллюстрирована графически на изменении положения и характера минимумов свободной энергии на плоскости деформационного параметра порядка.

Ключевые слова: фазовые переходы беспорядок–порядок, мартенситные фазовые переходы, параметры порядка

Введение

В предыдущей статье автора была развита теория фазового перехода беспорядок–порядок для нестехиометрического сплава Fe_3Al в терминах деформационного параметра порядка [1]. Кратко заметим, что обоснованность такого описания следует из того факта, что в процессе упорядочения атомы алюминия стремятся занять одну из четырех ГЦК-подрешеток общей ОЦК-структуры с удвоенным периодом. В итоге подрешетки перестают быть эквивалентными, что неизбежно приводит к дисторсионным искажениям. Степень такого искажения и будет мерой упорядочения сплава.

Поскольку ранее в классических работах по сплавам и растворам [2–5] считалось, что исходная кристаллическая решетка после упорядочения остается идеально кубической, указанными ее дисторсионными искажениями, по сути, пренебрегали. В принципе, с одной стороны, это является хорошим нулевым приближением в теории сплавов, а с другой – деформа-

ционный параметр порядка (степень тетрагональности), о котором речь шла в работе [1], должен быть очень малой величиной, чтобы в нулевом приближении им можно было пренебречь.

Возможность существования нескольких фаз с разными степенями тетрагональности наблюдалась на таком сплаве, как двуокись циркония [6–8]. Очевидно, что подобная ситуация имеет место и в других сплавах, по крайней мере, при фазовых переходах беспорядок–порядок. При этом две тетрагональные фазы с меньшей и большей степенями тетрагональности разделены потенциальным барьером. Можно предположить, что в случаях фазовых переходов беспорядок–порядок слабая тетрагональность появляется по причине возникновения внутренних полей напряжения вследствие регулярного разделения компонентов сплава по подрешеткам.

По сути, в статье [1] для описания фазового перехода вместо концентрационного параметра порядка предлагалось использовать вторичный деформационный параметр порядка, что позволяет учесть искажение самой кубической структуры в процессе перехода. В то же время концентрационный параметр порядка можно вполне трактовать как первичный параметр порядка почти в строгом смысле теории Ландау.

Действительно, сама концентрация является величиной скалярной, но параметр порядка, например, в сплаве Fe_3Al , определяется как разность концентрации железа C_i ($i = \text{I, II, III, IV}$) в различных подрешетках:

$$S_1 = C_{\text{I}} - C_{\text{III}} + C_{\text{II}} - C_{\text{IV}}, \quad (1)$$

$$S_2 = C_{\text{III}} - C_{\text{IV}}. \quad (2)$$

Если отнести эту разность к расстоянию, разделяющему такие подрешетки, то получим фактически градиент концентрации, т.е. некоторую векторную величину. Если к тому же учесть, что изменение концентрации в подрешетках осуществляется за счет диффузии компонентов на расстояния, в среднем сопоставимые с размером элементарной ячейки, то получим определение первичного параметра порядка почти в смысле теории Ландау, однако с тем отличием, что в теории Ландау эти перемещения атомов носят сугубо детерминистический и регулярный характер, а в нашем – скорее статистический.

Тем не менее с учетом сказанного для более полного описания процессов, протекающих при таких фазовых переходах, необходимо использовать одновременно и первичный, и вторичный параметры порядка и взаимодействие между ними.

1. Одновременный учет концентрационного и деформационного параметров порядка

С учетом вышеприведенного анализа представим свободную энергию f в виде следующей суммы:

$$f = f_d + f_1 + f_2 + f_{\text{int}}, \quad (3)$$

где

$$f_d = \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 + e_3^2)^2 \quad (4)$$

– деформационная часть свободной энергии (обозначения см. в [1] и в ссылках к ней),

$$f_i = \frac{1}{2}a_i(S'_i)^2 + \frac{1}{4}c_i(S'_i)^2 \quad (i = 1, 2), \quad (5)$$

– часть свободной энергии, связанной с концентрационными параметрами порядка,

$$f_{\text{int}} = g_{12}S'_1e_2 + g_{22}S'_2e_2 + g_{13}S'_1e_3 + g_{23}S'_2e_3 \quad (6)$$

– часть свободной энергии, отвечающая за взаимодействие концентрационного и деформационного параметров порядка. В формулах (5) и (6) использованы концентрационные параметры порядка, удовлетворяющие симметрии относительно главной диагонали куба элементарной ячейки [1]:

$$S'_1 = \alpha_{11}S_1 + \alpha_{12}S_2, \quad (7)$$

$$S'_2 = \alpha_{21}S_1 + \alpha_{22}S_2, \quad (8)$$

где $\alpha_{11} = 1$, $\alpha_{12} = -1/2$, $\alpha_{22} = \sqrt{3}/2$, $\alpha_{21} = 0$.

Физический смысл коэффициентов в (4)–(6) вполне очевиден. Здесь пока не учтены взаимодействие концентрационных параметров порядка между собой и более высокие степени разложения свободной энергии.

Равновесные значения параметров порядка определим из условия минимума для свободной энергии:

$$\frac{\partial f}{\partial e_2} = e_2 \left[a - 2be_3 + c(e_2^2 + e_3^2) \right] + g_{12}S'_1 + g_{22}S'_2 = 0, \quad (9a)$$

$$\frac{\partial f}{\partial e_3} = e_3 \left[a + be_3 + c(e_2^2 + e_3^2) \right] - b_2e_2^2 + g_{13}S'_1 + g_{23}S'_2 = 0, \quad (9б)$$

$$\frac{\partial f}{\partial S'_1} = S'_1 \left[a_1 + c_1(S'_1)^2 \right] + g_{13}e_3 + g_{12}e_2 = 0, \quad (9в)$$

$$\frac{\partial f}{\partial S'_2} = S'_2 \left[a_2 + c_2(S'_2)^2 \right] + g_{23}e_3 + g_{22}e_2 = 0. \quad (9г)$$

Очевидно, что нулевые значения всех параметров порядка $e_2 = e_3 = S'_1 = S'_2 = 0$ удовлетворяют системе (9). Это состояние соответствует идеальной кубической симметрии кристалла и полному разупорядочению атомов железа и алюминия в ней, все атомы с одинаковой вероятностью занимают узлы решетки.

Основная (критическая) температурная зависимость задачи осуществляется через коэффициенты a_1 , a_2 , a , которые можно выбрать в форме

$$a_1 = a_{10} \left(\frac{T}{T_1} - 1 \right), \quad a_2 = a_{20} \left(\frac{T}{T_2} - 1 \right), \quad a = a_0 \left(\frac{T}{T_m} - 1 \right), \quad (10)$$

где T_1 , T_2 и T_m – критические температуры фазовых переходов соответственно беспорядок–частичный беспорядок, частичный беспорядок–порядок и мартенситный переход; a_{10} , a_{20} , a_0 – новые константы модели.

Таким образом, в сплавах, описываемых свободной энергией в виде (3)–(6) и (9), может протекать целая цепочка фазовых переходов. Критические температуры естественно расположить по возрастанию структурного порядка в сплаве:

$$T_1 > T_2 > T_m. \quad (11)$$

Для численных расчетов, приведенных ниже, примем $T_1 = 200$ К, $T_2 = 175$ К, $T_m = 150$ К.

При высоких температурах $T > T_1$ устойчивым является нулевое решение: $e_2 = e_3 = 0$, $S'_1 = S'_2 = 0$, и сплав находится в неискаженном неупорядоченном состоянии. В температурном интервале T_1 – T_2 справедливо неравенство $S'_1 \neq 0$, и сплав пребывает в частично упорядоченном состоянии. При температурах ниже температуры T_2 справедливы неравенства $S'_1 \neq 0$ и $S'_2 \neq 0$, и сплав полностью упорядочен. При этом, если пренебречь взаимодействием между структурными и концентрационными параметрами порядка $g_{ik} = 0$, компоненты деформационного параметра порядка по-прежнему будут равны нулю: $e_2 = e_3 = 0$ вплоть до температуры T_m . Однако при наличии взаимодействия $g_{ik} \neq 0$ они будут отличаться от нуля и в интервале T_1 – T_2 будут равны

$$e_2 = -\frac{g_{12}}{a} \sqrt{-\frac{a_1}{c_1}}, \quad e_3 = -\frac{g_{13}}{a} \sqrt{-\frac{a_1}{c_1}}, \quad (12)$$

а в интервале T_2 – T_m

$$e_2 = -\frac{1}{a} \left(g_{12} \sqrt{-\frac{a_1}{c_1}} + g_{22} \sqrt{-\frac{a_2}{c_2}} \right), \quad e_3 = -\frac{1}{a} \left(g_{13} \sqrt{-\frac{a_1}{c_1}} + g_{23} \sqrt{-\frac{a_2}{c_2}} \right). \quad (13)$$

Иными словами, в обоих интервалах будет иметь место слабая тетрагональность, наведенная разделением компонентов по подрешеткам, в то время как основная тетрагональная фаза при температурах ниже температуры T_m еще не зародилась.

2. Численные примеры

Для иллюстративных расчетов выберем следующие параметры модели: $a_0 = 0.7$, $b = 0.333$, $c = 1$, $T_m = 150$ К, $a_{10} = 0.7$, $c_1 = 1$, $T_1 = 200$ К, $a_{20} = 0.7$, $c_2 = 1$, $T_2 = 175$ К.

При полном отсутствии взаимодействия деформационных и концентрационных параметров порядка все $g_{ij} = 0$, и в этом случае система (9) распа-

дается на три независимые подсистемы (9а,б), (9в) и (9г). Уравнения (9а) и (9б) описывают искажения кристаллической решетки, по сути мартенситные переходы, хорошо исследованные ранее [9,10]. При температурах ниже T_m мартенситная фаза устойчива, а аустенитная – абсолютно неустойчива; выше же температуры $T_a = 156$ К, наоборот, устойчива аустенитная фаза, а мартенситная – абсолютно неустойчива. При температурах между T_m и T_a устойчивы обе фазы. При температуре $T_{eq} = 155$ К все потенциальные ямы – одна аустенитная (0) и три мартенситные (1, 2, 3) – имеют одинаковую глубину (рис. 1) [9,10].

Проследим теперь изменение потенциального рельефа на плоскости параметров e_3 – e_2 при возможном влиянии на него параметров упорядочения S'_1 и S'_2 по мере перехода от высоких температур к низким. При температуре $T = 195$ К (т.е. чуть ниже температуры T_1) и нулевом значении параметра g_{13} минимум свободной энергии находится в центре плоскости деформационного параметра порядка (т.е. при его нулевом значении $e_2 = e_3 = 0$), что соответствует строго аустенитному состоянию (рис. 1 и рис. 2,а).

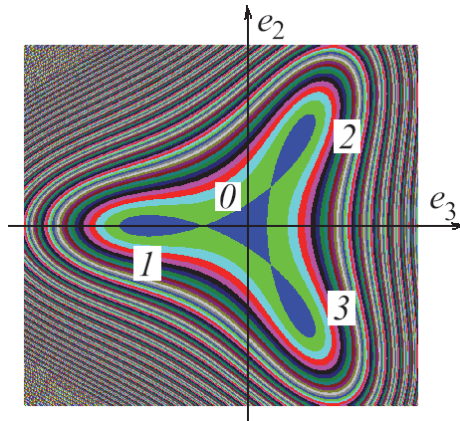


Рис. 1. Рельеф свободной энергии на плоскости деформационных параметров порядка e_3 – e_2 [9,10]

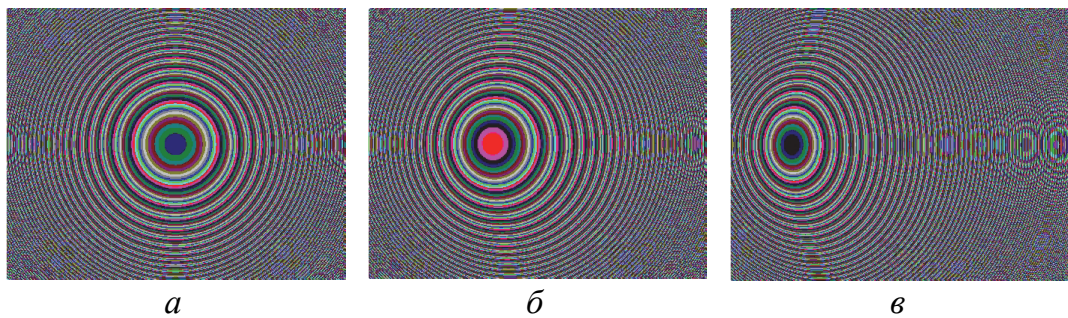


Рис. 2. Смещение минимума свободной энергии при росте параметра g_{13} от 0 (а) до 0.03 (б) и 0.1 (в). Здесь полагается $b = 0$. Оси координат плоскости e_3 – e_2 направлены так же, как на рис. 1

По мере роста параметра g_{13} от нуля до значений 0.03 (рис. 2,б) и 0.1 (рис. 2,в) минимум свободной энергии пропорционально смещается влево – в область отрицательных значений компоненты параметра порядка e_3 .

Фактически это эквивалентно возникновению в системе тетрагонального искажения. Однако данное искажение возникает не скачкообразно, а в результате непрерывного смещения или превращения аустенитного минимума в мартенситный, что отлично от сценария фазового перехода второго рода. Действительно, при фазовом переходе второго рода аустенитный минимум превращается в максимум, а мартенситный минимум непрерывно отделяется от него. Здесь же смещается сам аустенитный минимум, а его характер изменяется в результате разделения компонентов сплава по подрешеткам и, как следствие, возникновения между подрешетками внутренних напряжений.

Для наглядности изображения величины смещения минимума, а следовательно, и степени тетрагональности намеренно преувеличены. На самом деле это очень малые величины, что и дает основания пренебречь ими в классической теории сплавов [2–5]. В то же время такую слабую тетрагональность уверенно обнаруживают экспериментально на многих многокомпонентных соединениях, например на двуокисях циркония [6–8], ее роль и важность еще предстоит выяснить.

Поскольку после фазового перехода при температуре T_1 параметр порядка S'_2 согласно (9г) равен нулю, система остается частично неупорядоченной, и такой фазовый переход уместно назвать переходом беспорядок–полубеспорядок. При температуре T_2 в этом контексте осуществляется фазовый переход полубеспорядок–порядок, поскольку оба параметра порядка S'_1 и S'_2 не равны нулю. Причем вклад в величину деформационного параметра порядка будет увеличен (сравним формулы (12) и (13)), однако качественных отличий это не внесет. Ввиду сказанного мы опускаем расчеты рельефа свободной энергии для данного перехода при температурах ниже T_2 , подобные приведенным на рис. 2.

Таким образом, в температурном интервале T_1 – T_2 – T_a , т.е. в области частичного или полного упорядочения, мы имеем слабую тетрагональность, наведенную разделенными по подрешеткам компонентами. Возникает вопрос, каким образом будет влиять на рельеф свободной энергии взаимодействие между деформационными и концентрационными параметрами порядка при температурах ниже температуры T_a , т.е. в области основного мартенситного перехода, который характеризуется большими тетрагональными искажениями.

Численный расчет свободной энергии для нашей модели при температуре $T = T_{eq} = 155$ К и $g_{13} = 0.001$ показал, что первый мартенситный минимум (см. рис. 1) становится значительно глубже по сравнению с двумя другими (рис. 3). Таким образом, в данном примере наведенная при более высоких температурах слабая тетрагональность в направлении 1-го минимума свободной энергии создает «благоприятные условия» для формирования именно данного варианта мартенситной фазы, но уже при основном мартенситном переходе с более высоким уровнем тетрагональных искажений. Это дает некоторые основания надеяться на то, что изучение слабой тетрагональности поможет раскрыть механизмы формирования мартенситной фазы,

в том числе относительно ее доменной структуры, количества и размеров различных вариантов мартенсита.

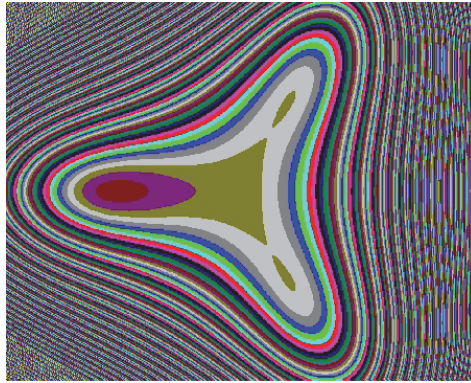
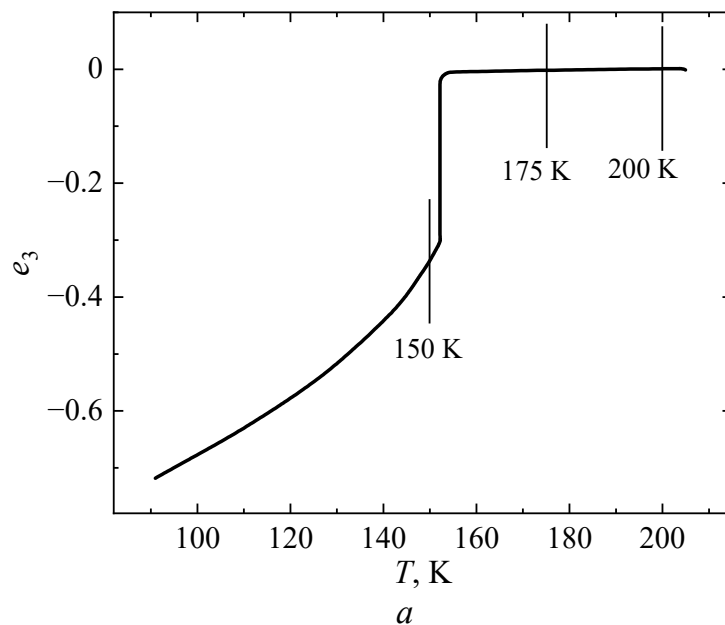


Рис. 3. Рельеф свободной энергии на плоскости e_2 – e_3 при $T = 155$ К и $g_{13} = 0.001$. Оси координат плоскости e_3 – e_2 здесь направлены так же, как на рис. 1

Используя уравнения типа Ландау–Халатникова, легко рассчитать эволюцию параметров порядка, например, при охлаждении с постоянной скоростью (рис. 4). Если образец изначально находился при температуре выше T_1 , то в процессе охлаждения при температуре чуть ниже T_1 мы наблюдаем фазовый переход беспорядок–полубеспорядок, признаком которого является ненулевое значение параметра беспорядка S'_1 (рис. 4,б). При температуре T_2 наблюдается фазовый переход полубеспорядок–порядок (рис. 4,б), и, наконец, при температуре T_m имеет место мартенситный фазовый переход (рис. 4,а). Наведенная слабая тетрагональность за счет взаимодействия деформационного и концентрационного параметров порядка при температурах T_1 и T_2 на графике e_3 не просматривается в силу большого масштаба на данном рисунке. Вывод фрагмента кривой на этом температурном интервале в меньшем масштабе проявляет ненулевые значения этого параметра порядка (рис. 5).



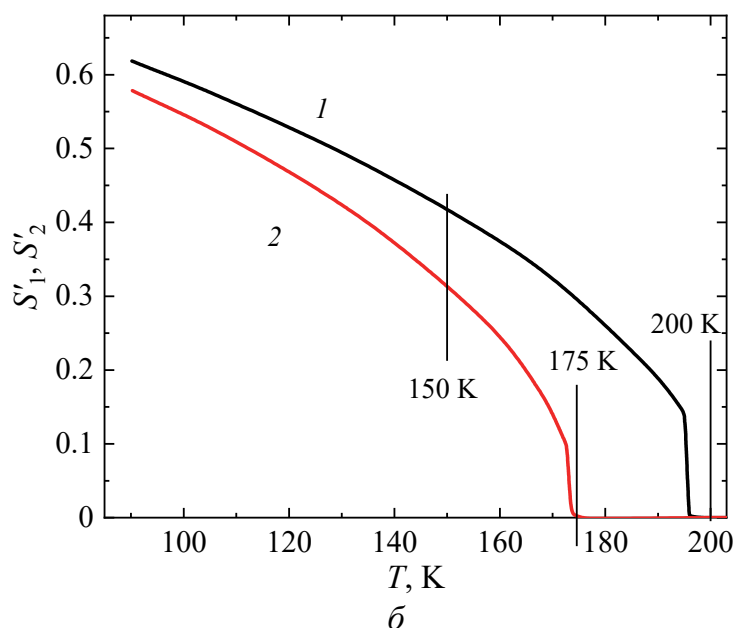


Рис. 4. Эволюция параметров порядка e_3 (а) и S'_1 , S'_2 (б) при постоянной скорости охлаждения

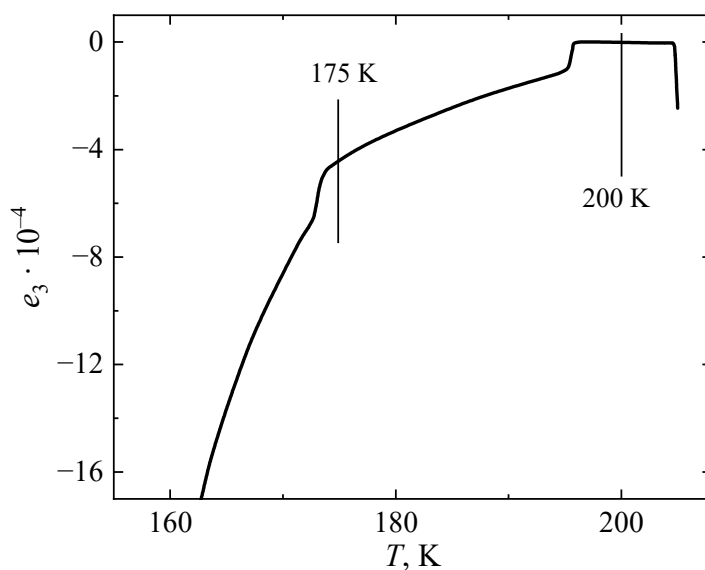


Рис. 5. Эволюция параметров порядка e_3 при постоянной скорости охлаждения в интервале температур, примыкающем к интервалу T_1 – T_2

Интересно отметить, что реальный мартенситный переход протекает при температуре чуть выше T_m , т.е. раньше, чем он должен быть в соответствии со смыслом данной температуры. Такое поведение обусловлено тем, что наведенная слабая тетрагональность провоцирует этот переход раньше времени. Указанный момент важно учитывать при определении по экспериментальным данным температуры T_m как одного из параметров теории.

Циклическое охлаждение–нагревание вокруг температур T_1 (рис. 6, I) и T_2 (рис. 6, II) выявило гистерезисный характер этого процесса. Строго говоря, в рамках принятой модели согласно виду свободной энергии (5), (6) фазовые

переходы при температурах T_1 и T_2 должны быть квалифицированы как фазовые переходы второго рода и свойством гистерезиса обладать не должны. Причина гистерезиса либо заключается в кинетической задержке процесса, либо обусловлена взаимодействием деформационного и концентрационного параметров порядка, а также влиянием еще не наступившего при этих температурах мартенситного перехода за счет свойств деформационной части свободной энергии (4). Истинную причину гистерезиса еще предстоит выяснить.

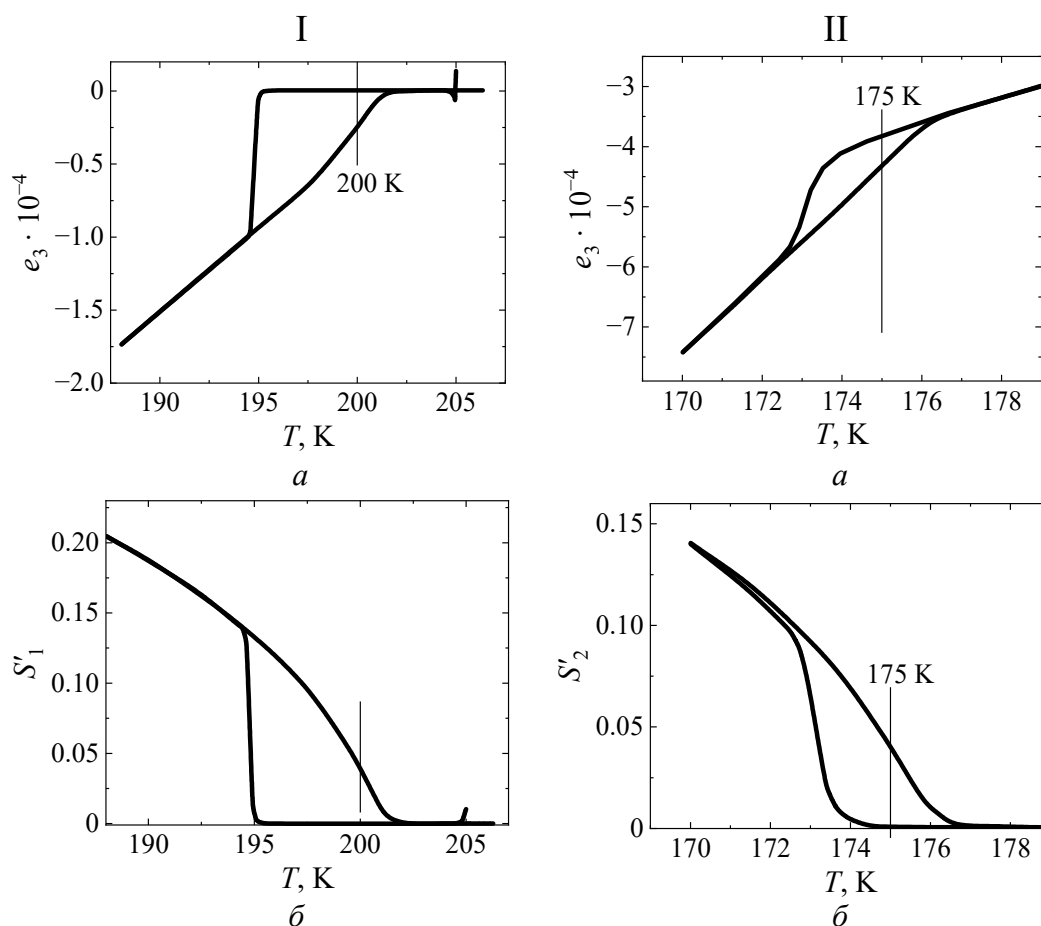


Рис. 6. Гистерезис параметров порядка e_3 (I,a и II,a), S'_1 (I,b) и S'_2 (II,b) при циклическом охлаждении–нагреве вокруг температуры $T_1 = 200$ К (I) и $T_2 = 175$ К (II)

Заключение

Для описания фазовых переходов беспорядок–порядок в стехиометрических сплавах типа Fe_3Al развит вариант теории Ландау в терминах первичного (концентрационного) и вторичного (деформационного) параметров порядка. Основанием для рассмотрения концентрационного параметра порядка в качестве первичного служит тот факт, что разность концентраций одного из компонент сплава (железа) в различных подрешетках, отнесенная к постоянной решетки, можно считать, по существу, градиентом некоторой скалярной величины. В таком случае квадрат модуля этого вектора будет инвариантом.

Свободную энергию можно разложить по деформационным инвариантам, двум инвариантам концентрационного параметра порядка, а также по произведениям первичного и вторичного параметров порядка, характеризующих их взаимодействие. Температурная зависимость по каждому типу параметра порядка позволяет выделить в процессе понижения температуры три отдельных фазовых перехода: беспорядок–частичный беспорядок, частичный беспорядок–порядок и обычный мартенситный переход. При циклическом охлаждении–нагреве вокруг температур T_1 и T_2 выявлен гистерезисный характер процесса.

В области существования частично неупорядоченных и упорядоченных фаз возникает наведенная слабая тетрагональность кристаллической решетки. Для деформационных параметров порядка в этой области получены явные аналитические выражения.

1. Л.С. Метлов, ФТВД **32**, № 3, 12 (2022).
2. М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов, Теория упорядочивающихся сплавов, Физматгиз, Москва (1958).
3. А.Г. Хачатурян, Теория фазовых превращений и структура твердых растворов, Наука, Москва (1974).
4. Е.А. Смирнов, Термодинамика фазовых превращений в металлах и сплавах, МИФИ, Москва (1998).
5. Ю.М. Гуфан, И.Н. Мощенко, ФТТ **33**, 1166 (1991).
6. M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi, M. Yoshimura, Acta Cryst. **B50**, 663 (1994).
7. M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, Solid State Ion. **86–88**, 1131 (1996).
8. C. Viazzi, J.-P. Bonino, F. Ansart, A. Barnabé, J. Alloys Compd. **452**, 377 (2008).
9. Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, ФТВД **28**, № 1, 46 (2018).
10. Л.С. Метлов, ФТВД **29**, № 1, 28 (2019).

L.S. Metlov

CONDITION OF WEAK TETRAGONALITY IN ORDER-DISORDER PHASE TRANSITIONS BY THE EXAMPLE OF THE Fe_3Al ALLOY

A variant of Landau theory is developed further [1] in order to describe order-disorder phase transitions in the Fe_3Al alloy, for instance. In the present work, the complementary concepts of deformation and concentration order parameters are used at the same time. Analytical expressions for the components of deformation order parameter in the range of partial and total ordering of the alloy are derived. An interpretation of emergence of weak tetragonality of alloys as a result of distribution of the components over sublattices in the course of disorder–semiorder and semiorder–order phase transitions at least in the Fe_3Al alloy is suggested. Relation between the equilibrium value of the deformation order parameter and the degree of interaction with the concentration order parameters is illustrated by a change in positions and characters of the minima of free energy at the plane of deformation order parameter.

Keywords: order–disorder phase transitions, martensitic phase transitions, order parameters

Fig. 1. Free energy relief on the plane of deformation order parameters e_3 – e_2 [9,10]

Fig. 2. Shift of the free energy minimum at the increase of g_{13} from 0 (*a*) to 0.03 (*б*) and 0.1 (*в*). Here $b = 0$. The axes of plane e_3 – e_2 are directed as in Fig. 1

Fig. 3. Free energy relief on plane e_2 – e_3 at $T = 155$ K and $g_{13} = 0.001$. The axes of plane e_3 – e_2 are directed as in Fig. 1

Fig. 4. Evolution of order parameters e_3 (*a*) and S'_1 , S'_2 (*б*) at a constant cooling rate

Fig. 5. Evolution of order parameters e_3 at a constant cooling rate within the temperature range adjacent to T_1 – T_2

Fig. 6. Hysteresis of order parameters e_3 (I,*a* and II,*a*), S'_1 (I,*б*) and S'_2 (II,*б*) under cycling cooling-heating around $T_1 = 200$ K (I) and $T_2 = 175$ K (II)

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

А.А. Прохоров¹, Р. Миникаев², А.Д. Прохоров³

ЭФФЕКТ ЯНА–ТЕЛЛЕРА И ЛИГАНДНАЯ СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА ИОНА Cu^{2+} В КРИСТАЛЛАХ $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ И $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$

¹Institute of Physics AS CR, Prague

²Institute of Physics PAN, Warsaw

³Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 21 февраля 2023 года

Методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и рентгеноструктурного анализа изучены монокристаллы $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ с примесью меди. Определены параметры решетки и координаты атомов в этих монокристаллах. Исследование спектра ЭПР показало, что медь находится в двухвалентном состоянии, замещая ионы алюминия с симметрией узла C_2 . Рассчитаны параметры спин-ового гамильтониана, описывающего поведение спектра Cu^{2+} . Отклонения оси Z спектра от оси C_3 в кристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (53.1°) и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (54.2°) вызваны вибранным взаимодействием Яна–Теллера совместно с моноклинным искажением. В кристалле $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ наблюдается дополнительное расщепление сверхтонких компонент спектра, вызванное взаимодействием электронного спина ионов двухвалентной меди с ядерными моментами ближайших ионов иттрия.

Ключевые слова: спектр ЭПР, алюминиевый борат, спиновый гамильтониан, эффект Яна–Теллера, лигандная структура

Введение

Кристаллы $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ (где R – редкоземельные ионы или иттрий, M – Al, Fe, Ga, Cr) обладают нелинейными оптическими свойствами, а также хорошими люминесцентными характеристиками. Увеличение в алюмоборатах концентрации примесных ионов не сопровождается концентрационным тушением, а благодаря физическим и химическим свойствам эти кристаллы являются перспективными материалами для твердотельных лазеров [1–4].

Структура кристаллов такова, что позволяет вводить в них в качестве примеси ионы редких земель и ионы группы железа. Это дает возможность изменять магнитные свойства кристаллов. Ионы железа, взаимодействуя в квазиодномерных цепочках, переводят кристаллы из парамагнитного состояния в антиферромагнитное при температуре 37 К. Взаимодействие ионов железа с редкоземельной подсистемой в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ вызывает спин-переориентационный переход при 10 К [5,6]. В ряде алюминиевых и галлиевых боратов обнаружен большой магнитоэлектрический эффект [7,8].

Ввиду того, что полезные свойства кристаллов определяются примесями, вводимыми специально или попадающими в кристалл неконтролируемым путем, предметом современных исследований являются энергетические состояния, местоположение примесей и искажения кристаллической структуры, которые они создают. Изучению примесных центров в алюмоборатах посвящен целый ряд работ: Eu^{2+} – [9], Mn^{2+} – [10–12], Ru^{3+} – [13], Cr^{3+} – [14–18], Ti^{3+} – [19], Yb^{3+} – [20], Er^{3+} – [21], Nd^{3+} – [22], Co^{2+} – [23], Gd^{3+} – [24–26] и Dy^{3+} – [27]. Кристаллы галлоборатов изучены в меньшей степени [28–32].

В данной работе представлены результаты исследования примесных ионов двухвалентной меди, внедренных в кристаллы $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Находясь в кристаллических полях тригональной или кубической симметрии, ионы Cu^{2+} ввиду особенностей электронной конфигурации $3d^9$ подвергаются воздействию эффекта Яна–Теллера. Вследствие этого в статических и динамических свойствах спектров ЭПР появляются необычные характеристики. Изучаемые кристаллы относятся к тригональной сингонии с пространственной группой $R32$, а значит, они способны проявлять необычные свойства, не характерные для других примесей.

1. Образцы и особенности эксперимента

Соединения $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ имеют структуру хантита $\text{CaMg}_3(\text{BO}_3)_4$ с пространственной группой $R32$. Параметры решетки и координаты атомов в монокристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ с примесью двухвалентной меди приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры решетки и координаты атомов в монокристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ с примесью двухвалентной меди

Кристалл		Параметры решетки, Å		Кристалл		Параметры решетки, Å	
YAl ₃ (BO ₃) ₄ :0.1 at.% Cu		<i>a</i> = 9.28022(4) <i>c</i> = 7.22747(4)		EuAl ₃ (BO ₃) ₄ :0.1 at.% Cu		<i>a</i> = 9.30832(8) <i>c</i> = 7.26947(8)	
Координаты атомов							
Элемент	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Элемент	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Y	0	0	0	Eu	0	0	0
Al/Cu	0.5545 (2)	0	0	Al/Cu	0.5520 (4)	0	0
B1	0	0	0.5	B1	0	0	0.5
B2	0.4478 (8)	0	0.5	B2	0.4188 (32)	0	0.5
O1	0.8595 (4)	0	0.5	O1	0.8747 (10)	0	0.5
O2	0.5823 (5)	0	0.5	O2	0.5604 (13)	0	0.5
O3	0.4476 (4)	0.1501 (4)	0.5206 (4)	O3	0.4442 (9)	0.1509 (9)	0.5224 (9)

Рентгеновские дифракционные измерения проводили с использованием лабораторного дифрактометра X'Pert Pro Alpha1 MPD (Panalytical), оснащенного рентгеновской трубкой CuK α , монохроматором первичного пучка Ge (111) и позиционно-чувствительным линейным полупроводниковым детектором X'Celerator. Полученные дифракционные картины анализировали методом Ритвельда с помощью программы Fullprof.2k. Для уточнения применяли соответствующую модель, описывающую кристаллическую структуру образца и условия измерений.

Спектры ЭПР измерены в X-диапазоне (9.384 GHz) и Q-диапазоне (34.053 GHz) в интервале температур 4–460 K с помощью спектрометра Bruker ELEXSYS E580. Для ЭПР-исследований в X-диапазоне использовали высокочастотный резонатор ER 4122 SHQE Super X с криостатом ER 4118CF, а в Q-диапазоне – резонатор ER 5106 QT-W с криостатом ER 4112HV. Образцы помещали на кварцевые стержни диаметрами 4 и 2 mm для измерений в X- и Q-диапазонах.

Элементарная ячейка $\text{ReAl}_3(\text{BO}_3)_4$ содержит 3 формульные единицы. Ионы R^{3+} , Al^{3+} и B^{3+} окружены ионами кислорода, которые образуют соответственно тригональные призмы, октаэдры и треугольники. Структура кристалла $\text{ReAl}_3(\text{BO}_3)_4$ показана на рис. 1.

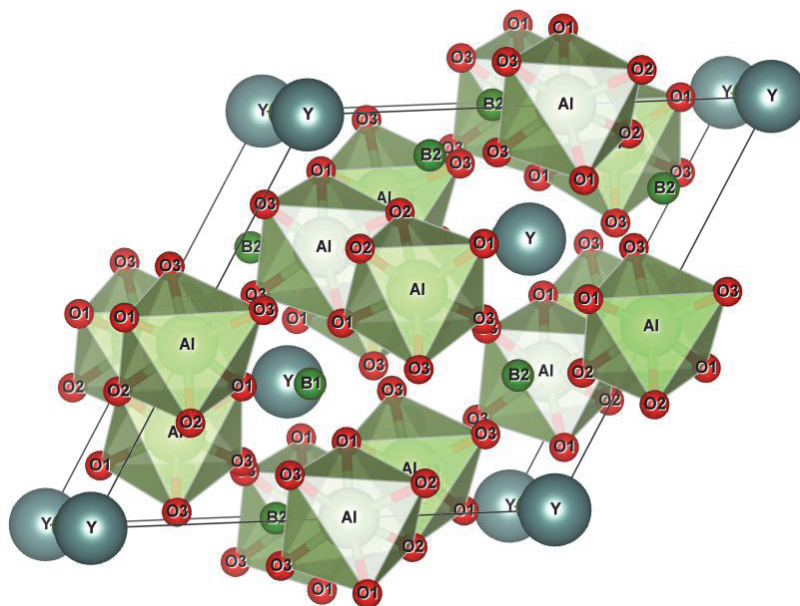


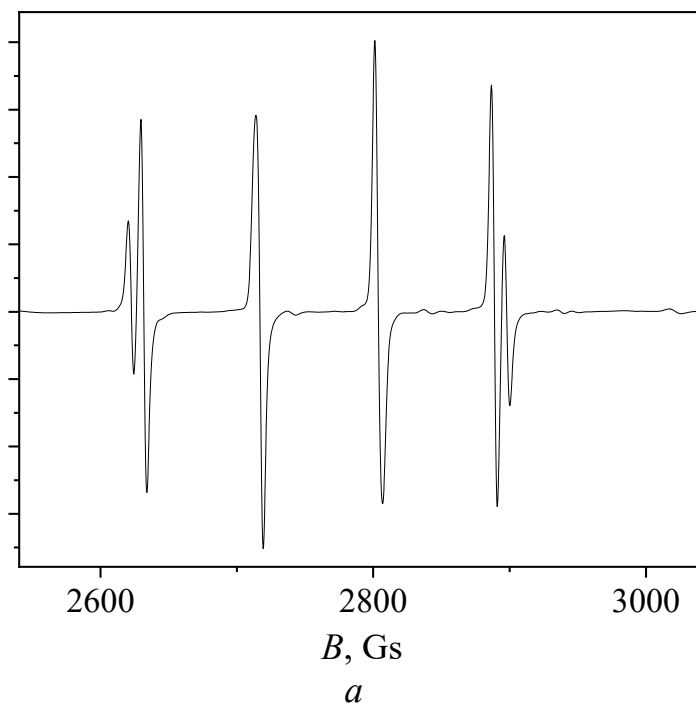
Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Ионы Y находятся в призме, в вершинах которой расположены ионы кислорода O3. Ионы Al находятся в искаженных октаэдрах из ионов кислорода O1, O2, O3. Ось C_3 направлена перпендикулярно плоскости рисунка

Кристаллы $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, легированные 0.1% Cu^{2+} , выращивали методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Окислы брали в соотношении, которое соответствует уравнению $\text{Re}_2\text{O}_3 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{B}_2\text{O}_3 = 4\text{ReAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (где Re – Y или Eu). Для получения однородной массы состав тщательно перемешивали, помещали в платиновый тигель и в течение 5 h прогревали при температуре 750°C. В качестве растворителя ис-

пользовали молибдат калия $K_2Mo_3O_{10}$. Раствор, находящийся в платиновых тиглях, охлаждали от 1150 до 900°C со скоростью 2 deg/h. Были получены кристаллы с размерами 2–3 mm. Измерения проводили на кристаллах, имеющих хорошо выраженную огранку.

2. Спектр ЭПР Cu^{2+} в кристаллах $EuAl_3(BO_3)_4$ и $YAl_3(BO_3)_4$

В кристаллах, легированных окисью меди CuO , был обнаружен спектр ЭПР двухвалентной меди, имеющий характерные признаки, присущие именно этому иону. На рис. 2 показаны записи спектров при 15 K в кристаллах $EuAl_3(BO_3)_4$ и $YAl_3(BO_3)_4$, когда магнитное поле направлено вдоль оси Z спектра. Наблюдается сверхтонкая структура, вызванная двумя изотопами меди, у которых одинаковый спин ядра ($I = 3/2$), разные магнитные моменты ядра – ^{65}Cu (–0.220), ^{63}Cu (–0.204) и различная распространенность – ^{65}Cu (31%) и ^{63}Cu (69%). В кристалле $EuAl_3(BO_3)_4$ отчетливо наблюдается изотопическая структура, в $YAl_3(BO_3)_4$ каждая линия имеет дополнительное расщепление. Из угловой зависимости установлены направления осей спектра относительно огранки кристалла. Ось Z спектра отклонена от оси C_3 . В кристаллах наблюдаются три магнитно-неэквивалентных спектра, которые имеют одинаковые параметры и повторяются при повороте на 120° при вращении вокруг оси C_3 . Оси Z и X лежат в плоскости $(\bar{1}2\bar{1}0)$, а ось Y , которая является осью второго порядка, перпендикулярна этой плоскости.



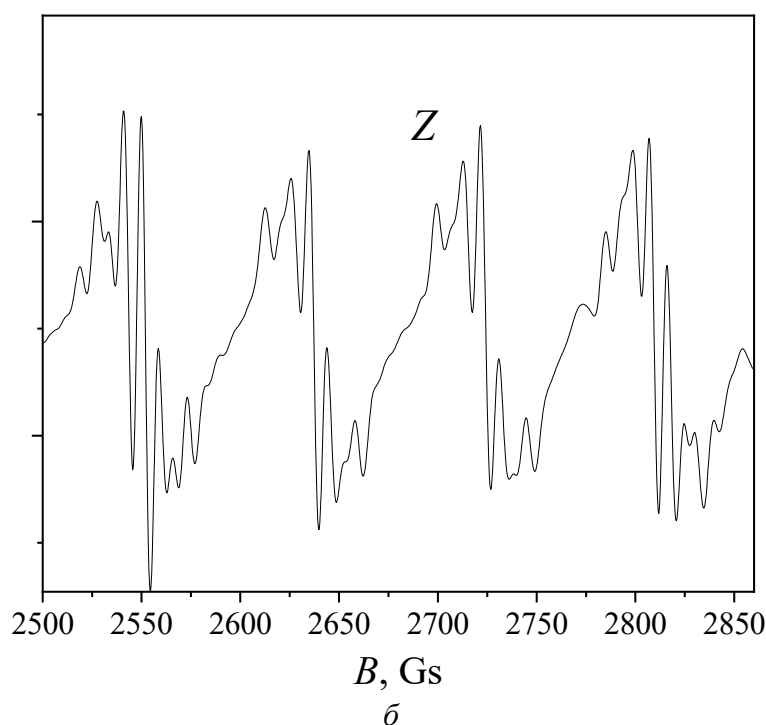


Рис. 2. Спектры ЭПР иона Cu^{2+} в кристаллах $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (а) и $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (б): а – отчетливо видна изотопическая структура, обусловленная изотопами ^{65}Cu и ^{63}Cu ; б – кроме этой изотопической структуры наблюдаются дополнительные линии лигандной структуры, вызванные взаимодействием с ядрами ионов иттрия

Спектр ЭПР иона Cu^{2+} для всех направлений магнитного поля относительно кристаллографических осей может быть интерпретирован с помощью ромбического спинового гамильтониана [33]:

$$\hat{H} = \beta \mathbf{B} g \hat{S} + \hat{S} A \hat{I},$$

где β – магнетон Бора; \mathbf{B} – вектор индукции магнитного поля; g – тензор спектроскопического расщепления; A – тензор сверхтонкого взаимодействия; \hat{S} , \hat{I} – операторы соответственно электронного и ядерного спинов. Параметры спектров ЭПР для кристаллов $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры спинового гамильтониана, описывающего спектр ЭПР в кристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при температуре 15 K

Кристалл	g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z , MHz		φ , deg
				MHz		^{65}Cu	^{63}Cu	
$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	2.122 (2)	2.132 (2)	2.500 (2)	66.3 (3)	55.8 (3)	320.04 (2)	300.23 (2)	53.1
$\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$	2.111 (2)	2.106 (2)	2.428 (2)	68.3 (3)	57.1 (3)	304.27 (2)	291.36 (2)	54.2

На рис. 3 показаны габитус кристаллов $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в виде вытянутой шестигранной призмы, кристаллографические оси, а также направления осей X , Y , Z спектра ЭПР иона Cu^{2+} . Оси Z и X лежат в плоскости $(\bar{1}2\bar{1}0)$, а ось Y перпендикулярна этой плоскости и совпадает с кристаллографической осью второго порядка $[\bar{1}2\bar{1}0]$. Там же показаны углы отклонения оси Z от оси C_3 .

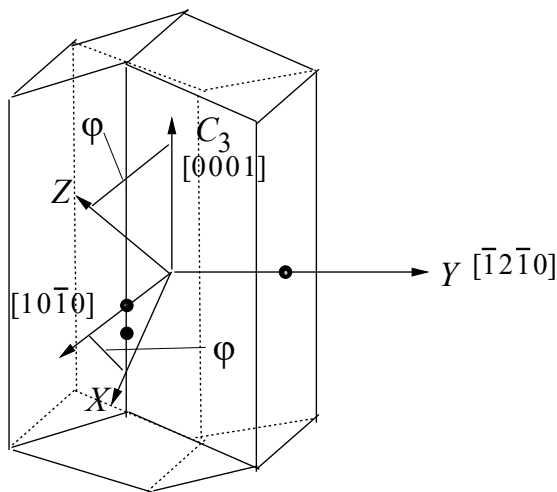


Рис. 3. Габитус кристаллов $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в виде вытянутой шестигранной призмы. Показаны кристаллографические оси, а также направления осей X , Y , Z спектра ЭПР иона Cu^{2+} . Оси Z и X лежат в плоскости $(\bar{1}2\bar{1}0)$, а ось Y перпендикулярна этой плоскости и совпадает с кристаллографической осью второго порядка $[\bar{1}2\bar{1}0]$

В X -диапазоне при 15 К в кристалле $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ширина линии ЭПР составляет 4 Gs в Z -ориентации и 5.5 Gs в X -ориентации, в кристалле $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ – соответственно 4.7 и 7 Gs. В Q -диапазоне ширина линии ЭПР ~ 30 Gs и тонкие особенности спектров не наблюдаются.

При нагревании кристаллов выше 20 К наблюдается уширение спектральных линий, которое происходит вследствие увеличения скорости спин-решеточной релаксации. На рис. 4 приведена зависимость ширины линии ЭПР от температуры в обоих кристаллах, которая может быть интерпретирована экспоненциальной зависимостью $\Delta B = a + b \exp(-c/T)$. В кристалле $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ $a = 54 \pm 0.4$, $b = (1.7 \pm 0.5) \cdot 10^3$, $c = 271 \pm 21$ К (или $187 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$); в кристалле $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ $a = 4.1 \pm 0.4$, $b = (2 \pm 0.5) \cdot 10^2$, $c = 284 \pm 28$ К (или $196 \pm 19 \text{ cm}^{-1}$). Скорость спин-решеточной релаксации эффективнее в кристалле $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, но показатели в экспоненциальной зависимости в обоих кристаллах почти одинаковы. Одновременно с уширением линий при повышении температуры наблюдается уменьшение g_z (рис. 5).

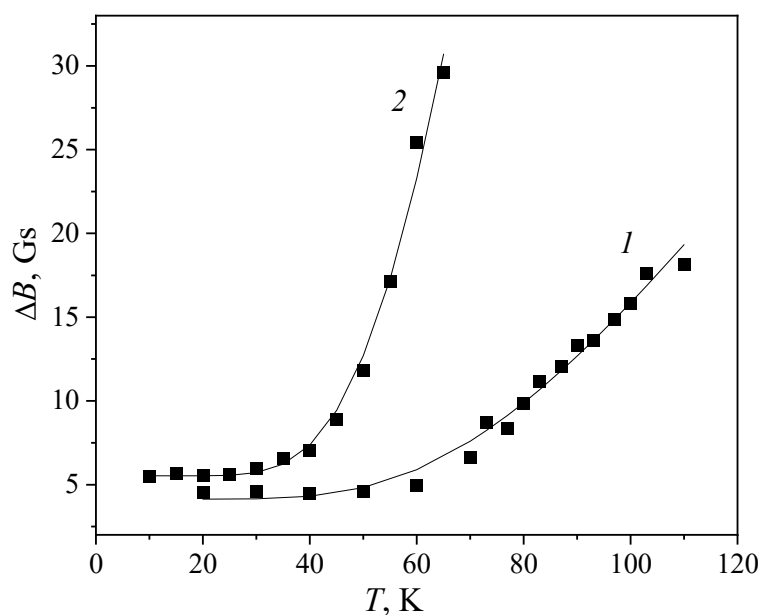


Рис. 4. Температурная зависимость ширины линии спектра ЭПР иона Cu^{2+} в кристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (кривая 1) и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (кривая 2)

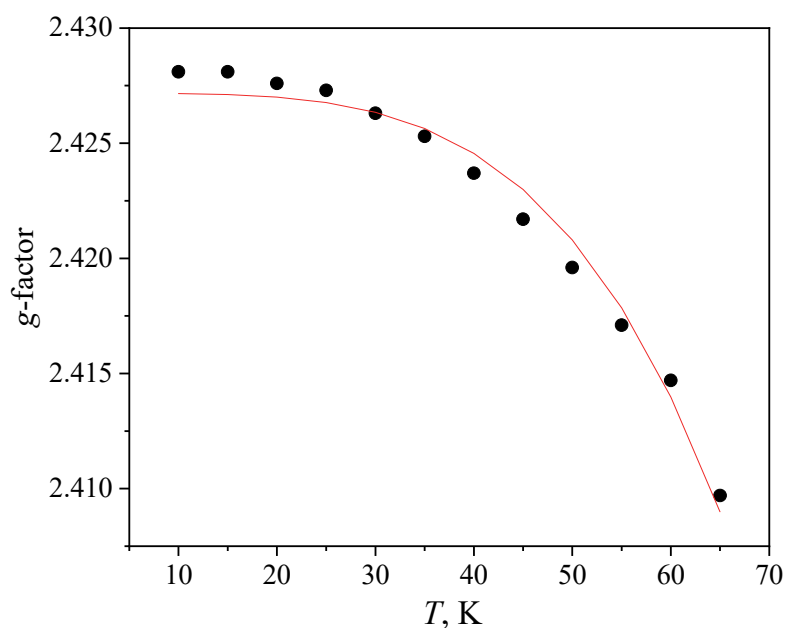


Рис. 5. Температурная зависимость g-фактора спектра ЭПР иона Cu^{2+} в кристалле $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$

3. Обсуждение результатов

При обсуждении наблюдаемых экспериментальных данных необходимо ответить на следующие вопросы: 1) в каком узле кристаллической решетки алюмобората находится примесь двухвалентной меди; 2) почему угол отклонения оси Z спектра ЭПР иона Cu^{2+} от оси C_3 существенно отличается от наблюдаемых ранее углов для ионов Cr^{3+} , Ti^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ru^{3+} ; 3) каковы

причины возникновения дополнительного расщепления сверхтонких линий в кристалле $YAl_3(BO_3)_4$ и их отсутствия в кристалле $EuAl_3(BO_3)_4$.

1. Как упоминалось ранее, в решетке алюмобората имеются два узла, в которые могут попасть примесные ионы – трехвалентный иттрий и трехвалентный алюминий. Ионы Cr^{3+} , Ti^{3+} , Co^{2+} замещают трехвалентный алюминий с симметрией узла C_2 . В результате такого замещения наблюдаются три магнитно-неэквивалентных спектра ЭПР, повторяющиеся через 120° при вращении магнитного поля в плоскости, перпендикулярной оси C_3 . Ближайшее окружение иона Al^{3+} составляют шесть ионов кислорода, образующих искаженный октаэдр. Оси Z спектров ЭПР незначительно отклонены от оси C_3 . В спектре ЭПР ионов Cr^{3+} угол отклонения $\sim 2^\circ$, ионов Ti^{3+} – 7° , ионов Co^{2+} – 9° . С другой стороны, ионы Mn^{2+} замещают трехвалентный иттрий, в результате чего наблюдается единственный спектр с аксиальной симметрией, соответствующей симметрии узла D_3 .

По нашему мнению, основную роль играет соотношение радиусов ионов хозяйской решетки и примесных ионов. Согласно работе [34] ионные радиусы имеют следующие значения, Å: Y^{3+} – 0.9, Al^{3+} – 0.53, Cr^{3+} – 0.615, Ti^{3+} – 0.67, Co^{2+} – 0.75, Mn^{2+} – 0.83. Ионы двухвалентного марганца значительно больше ионов алюминия и поэтому замещают ионы иттрия. Ионы двухвалентной меди имеют ионный радиус 0.73 и спектр ЭПР, состоящий из трех магнитно-неэквивалентных положений. На этом основании можно утверждать, что ионы Cu^{2+} замещают в решетке ионы Al^{3+} и находятся в искаженном октаэдре из ионов кислорода.

2. Ближайшее окружение двухвалентной меди, заместившей Al^{3+} , состоит из шести ионов кислорода, образующих слегка искаженный октаэдр (см. рис. 1). Электронная конфигурация двухвалентной меди $3d^9$ и спин $S = 1/2$. Основной D -терм в кристаллическом поле октаэдра расщепляется на орбитальный дублет E_g и орбитальный триплет T_{2g} . Дублет E_g нижний по энергии. Симметрия узла, в котором находятся ион Al^{3+} и замещающий его ион Cu^{2+} , моноклиная с единственным элементом симметрии – осью C_2 . Оси Z спектров ЭПР Cr^{3+} , Ti^{3+} и Co^{2+} направлены почти вдоль тригональной оси кристалла, что свидетельствует о преимущественно тригональном искажении октаэдрического окружения примесных ионов с незначительной добавкой моноклинного вклада. В правильном октаэдре, а также в искаженном вдоль тригональной оси дублет E_g не расщепляется. Моноклинное искажение совместно с вибронным взаимодействием Яна–Теллера снимает вырождение орбитального дублета.

В правильном октаэдре эффект Яна–Теллера приводит к искажению вдоль одной из трех осей четвертого порядка C_4 , которые повернуты относительно оси C_3 на 54.73° [33]. Ось Z спектра ЭПР иона Cu^{2+} повернута относительно оси C_3 на 53.1° для $YAl_3(BO_3)_4$ и на 54.2° для $EuAl_3(BO_3)_4$, что служит убедительным доказательством проявления эффекта Яна–Теллера в исследуемых кристаллах. Ввиду того, что в потенциале кристаллического поля присутствует моноклиная составляющая, три искажения вдоль псевдоосей четвертого

порядка становятся неэквивалентными. Минимальной энергией обладает конфигурация, в которой искажение происходит в направлении на ион кислорода O1, куда направлена ось Z спектра ЭПР (см. рис. 1).

Состояние E_g в кристаллическом поле с тетрагональным искажением расщепляется на два уровня с волновыми функциями $|3z^2 - r^2\rangle$ и $|x^2 - y^2\rangle$, энергетическое расположение которых определяет соотношение g-факторов [33]. Для вытянутого октаэдра $g_{\parallel} = 2 - 8\lambda/\Delta$, $g_{\perp} = 2 - 2\lambda/\Delta$, где λ – параметр спин-орбитальной связи, Δ – величина расщепления состояний E_g и T_{2g} . Экспериментально наблюдаемое соотношение g-факторов ($g_{\parallel} > g_{\perp}$) в обоих кристаллах (см. табл. 2) показывает, что основной орбиталью является $|x^2 - y^2\rangle$.

3. Обратим внимание на рис. 2, на котором показаны спектры ЭПР иона Cu^{2+} в кристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Различие заключается в том, что линии сверхтонкой структуры в кристалле $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ имеют дополнительное расщепление, которое, очевидно, вызвано взаимодействием электронов Cu^{2+} с ядрами лигандов. Рассмотрим, какие ядра в окружении иона меди имеют магнитный момент и могли бы вызвать дополнительное расщепление спектральных линий. В ближайшем окружении находятся ионы кислорода, состоящие из двух изотопов: ^{16}O с естественной распространенностью 99.757% и магнитным моментом ядра $\mu = 0$, а также ^{17}O с естественной распространенностью 0.038% и $\mu = -1.894\mu_n$ ($S_n = 5/2$), где μ_n – ядерный магнетон Бора. Магнитный момент ядер бора для ^{10}B $\mu = 1.8\mu_n$ ($S_n = 3$), для ^{11}B $\mu = 2.688\mu_n$ ($S_n = 3/2$). Ядра алюминия ^{27}Al также имеют магнитный момент $\mu = 3.641\mu_n$ ($S_n = 5/2$). Ядра европия в кристалле $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ имеют два магнитных изотопа: ^{151}Eu $\mu = 3.472\mu_n$ ($S_n = 5/2$) и ^{153}Eu $\mu = 1.53\mu_n$ ($S_n = 5/2$). Ядра иттрия ^{89}Y , составляющие основу кристалла $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, обладают магнитным моментом $\mu = 0.137\mu_n$ ($S_n = 1/2$). Изотопов ^{17}O очень мало. Магнитные моменты ядер бора и алюминия должны были вызвать лигандную структуру в обоих кристаллах, но она наблюдается только в кристалле $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Мы приходим к выводу, что суперсверхтонкая структура вызвана ядрами ^{89}Y . В кристалле $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ядра европия экранированы от электронного облака двухвалентной меди значительно эффективнее, чем ядра иттрия в изоморфном кристалле $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Электронная конфигурация Y^{3+} – это замкнутые оболочки криптона $[\text{Kr}]$, а электронная конфигурация Eu^{3+} – это $[\text{Kr}]4d^{10}5s^26p^64f^6$. В ближайшем окружении иона Cu^{2+} , замещающего Al^{3+} , находятся два иона Y^{3+} на расстоянии 3.65 Å, два – на расстоянии 5.56 Å, один – на расстоянии 4.15 Å и еще один – на расстоянии 5.16 Å. Следующие ионы Y^{3+} находятся на расстояниях, превышающих 8 Å. Определить, какие именно ядра иттрия вызывают суперсверхтонкую структуру, и какова величина вклада каждого ядра, можно, только рассчитав распределение электронной плотности основного состояния двухвалентной меди.

Температурная зависимость ширины линии ЭПР отличается от аналогичных зависимостей других примесных ионов, находящихся в том же узле

решетки, что и ион меди, например от ионов Cr^{3+} и Co^{2+} . Ион Cr^{3+} , который находится в кристалле $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, слабо связан с колебаниями решетки, и поэтому линия ЭПР не уширяется вплоть до комнатной температуры. В кристалле $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ линии хрома можно наблюдать только до температуры 70 К ввиду того, что спин-решеточная релаксация осуществляется с участием возбужденных состояний иона Eu^{3+} (322 К). Комбинационные процессы для ионов Co^{2+} гораздо эффективнее, чем релаксация через возбужденные уровни иона Eu^{3+} , поэтому температурные зависимости ширины линий в кристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ не отличаются.

Как видно из рис. 4, ширина линии ЭПР иона Cu^{2+} увеличивается с возрастанием температуры быстрее в кристалле $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, но зависимости для обоих кристаллов описываются экспоненциальными кривыми с почти одинаковыми показателями. Качественное объяснение можно предложить с учетом ян-теллеровских искажений ближайшего окружения иона Cu^{2+} . Если ион двухвалентной меди находится в центре правильного октаэдра, то для того чтобы снять вырождение состояния E_g октаэдр искажается вдоль оси 4-го порядка. Поскольку таких осей три, имеем три равнозначных возможности искажений с одинаковыми энергиями. Впервые такая ситуация наблюдалась экспериментально в работе [35]. В кристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ симметрия узла, где находится ион Cu^{2+} , C_2 (т.е. кроме доминирующего кубического кристаллического поля имеется небольшая добавка моноклинной составляющей). В результате три искажения становятся неравнозначными, и спектр ЭПР наблюдается только в одном, имеющем минимальную энергию. Два других имеют более высокую энергию и могут вносить свой вклад в спин-решеточную релаксацию иона Cu^{2+} . Как следует из экспериментальной зависимости, приведенной на рис. 4, ближайшее возбужденное состояние в кристалле $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ составляет 187 см^{-1} , а в кристалле $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ – 196 см^{-1} . Ситуация, когда эффект Яна–Теллера проявляется в низкосимметричном кристалле, не уникальна. В качестве примера можно привести работу [36], в которой описан спектр иона двухвалентной меди в моноклинном кристалле $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Повышение температуры приводит к уменьшению g -факторов, линии ЭПР сдвигаются в более высокие магнитные поля. Аналогичное явление наблюдалось в спектре редкоземельного иона Dy^{3+} в кристалле $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ [37]. Зависимость g_z от температуры для иона Cu^{2+} в кристалле $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ показана на рис. 5.

Магнитный момент основного состояния уменьшается вследствие совместного действия орбитально-решеточного и зеемановского взаимодействий. В модели Дебая уменьшение g -фактора пропорционально выражению

$$T^4 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad [38].$$

Температура Дебая для кристалла $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ равна 358 К

[23,31], поэтому множитель при T^4 остается постоянным при низких температурах. Существенное влияние на величину уменьшения g -фактора оказывают возбужденные состояния иона. Температурный вклад тем больше, чем

меньше энергетическое расстояние до возбужденных уровней. На рис. 5 подгоночная кривая, пропорциональная T^4 , достаточно хорошо описывает экспериментальную температурную зависимость g -фактора.

Заключение

Проведено исследование алюмоборатов $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ с примесью меди. Кристаллы выращены методом раствора в расплаве с использованием в качестве растворителя калиевого молибдата $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$. Кристаллическая структура изучаемых материалов определена с помощью рентгеноструктурного анализа. Исследование методом ЭПР позволило установить, что в исследуемых кристаллах ионы меди находятся в двухвалентном состоянии и замещают ионы алюминия. В результате проявления эффекта Яна–Теллера ближайшее окружение иона двухвалентной меди искажается таким образом, что магнитная ось Z спектра (ось g_z -тензора) развернута относительно оси C_3 кристалла на 53.1° в $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и на 54.2° в $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Определены параметры спектра ЭПР – g -факторы и константы сверхтонкого расщепления. Каждая сверхтонкая линия в кристалле $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет дополнительное расщепление от ядер иттрия ($I = 1/2$). В кристаллах $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ лигандная сверхтонкая структура не наблюдается ввиду более эффективного экранирования ядер европия его электронной оболочкой. Увеличение температуры выше 20 К приводит к уширению спектральных линий за счет роста скорости спин-решеточной релаксации, который описывается экспоненциальной зависимостью $\Delta B = a + b \exp(-c/T)$. В кристалле $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ $a = 5.4 \pm 0.4$, $b = (1.7 \pm 0.5) \cdot 10^3$, $c = 271 \pm 21$ К (или $187 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$); в кристалле $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ $a = 4.1 \pm 0.4$, $b = (2 \pm 0.5) \cdot 10^2$, $c = 284 \pm 28$ К (или $196 \pm 19 \text{ cm}^{-1}$). Одновременно с уширением линий при повышении температуры наблюдается уменьшение g_z .

1. S.Q. Zha, Y.J. Chen, M.Y. Deng, Y.F. Lin, B.X. Li, Y.Q. Zou, W.B. Liao, Z.L. Lin, G. Zhang, Zhongguo Jiguang/Chinese Journal of Lasers **48**, 1301004 (2021).
2. A. Brenier, C.Y. Tu, Z.J. Zhu, J.F. Li, Y. Wang, Z.Y. You, B.C. Wu, Appl. Phys. Lett. **84**, 16 (2004).
3. S.A. Kharlamova, S.G. Ovchinnikov, A.D. Balaev, M.F. Thomas, I.S. Lyubutin, A.G. Gavriluk, J. Exp. Theor. Phys. **101**, 1098 (2005).
4. W.B. Liao, Y.J. Chen, B.X. Li, Y.F. Lin, S.Q. Zha, Z.L. Lin, Y.D. Huang, G. Zhang, Opt. Express **28**, 23409 (2020).
5. A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, S.A. Kharlamova, J. Magn. Magn. Mater. **258**, 532 (2003).
6. A.I. Begunov, A.A. Demidov, I.A. Gudim, E.V. Eremin, JETP Lett. **97**, 528 (2013).
7. V.A. Bedarev, M.I. Paschenko, M.I. Kobets, K.G. Dergachev, E.N. Khatsko, S.L. Gnatchenko, A.A. Zvyagin, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, M.U. Gutowska, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, Low Temp. Phys. **41**, 534 (2015).
8. W. Liang, X.H. Zhang, J. Xia, G.Y. Jin, L.J. Xu, G.C. Sun, Z.M. Zhao, Laser Phys. **21**, 861 (2011).

9. A.A. Prokhorov, L.P. Chernush, V. Babin, M. Buryi, D. Savchenko, J. Lancok, M. Nikl, A.D. Prokhorov, *Opt. Mater.* **66**, 428 (2017).
10. A.A. Prokhorov, A.D. Prokhorov, L.F. Chernush, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, A. Dejneka, *Phys. Scr.* **90**, 065804 (2015).
11. A.M. Vorotynov, G.A. Petrakovskii, Y.G. Shiyan, L.N. Bezmaternykh, V.E. Temerov, A.F. Bovina, P. Aleshkevych, *Phys. Solid State* **49**, 463 (2007).
12. M. Acikgoz, C. Rudowicz, P. Gnutek, *Opt. Mater.* **73**, 124 (2017).
13. A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, A.D. Prokhorov, *J. Magn. Magn. Mater.* **420**, 285 (2016).
14. C. Rudowicz, P. Gnutek, M. Acikgoz, *Opt. Mater.* **46**, 254 (2015).
15. M. Acikgoz, P. Gnutek, C. Rudowicz, *Opt. Mater.* **36**, 1342 (2014).
16. A.D. Prokhorov, E.E. Zubov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, *Phys. Status Solidi* **B250**, 1331 (2013).
17. A.A. Prokhorov, *J. Mater. Sci.* **51**, 4762 (2016).
18. A.A. Прохоров, Л.Ф. Черныш, А.Д. Прохоров, *ФТВД* **27**, № 3, 90 (2017).
19. G. Wang, H.G. Gallagher, T.P.J. Han, B. Henderson, M. Yamaga, T. Yosida, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 1649 (1997).
20. A. Watterich, P. Aleshkevych, M.T. Borowiec, T. Zayarnyuk, H. Szymczak, E. Beregi, L. Kovacs, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 3323 (2003).
21. S.L. Kang, X.Q. Song, X.J. Huang, J.R. Qiu, G.P. Dong, *Opt. Mater. Express* **6**, 2351 (2016).
22. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak, *J. Magn. Magn. Mater.* **326**, 162 (2013).
23. A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, A. Mazur, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, V. Dyakonov, J. Lancok, A.D. Prokhorov, *J. Alloys Compd.* **765**, 710 (2018).
24. A.D. Prokhorov, I.N. Krygin, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak, *Phys. Status Solidi* **A206**, 2617 (2009).
25. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1546 (2011).
26. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, *Phys. Status Solidi* **B251**, 201 (2014).
27. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, E.E. Zubov, L.F. Chernysh, V. Dyakonov, H. Szymczak, *Low Temp. Phys.* **40**, 730 (2014).
28. N.V. Volkov, I.A. Gudim, E.V. Eremin, A.I. Begunov, A.A. Demidov, K.N. Boldyrev, *JETP Lett.* **99**, 67 (2014).
29. A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, T.N. Melnik, R. Minikayev, A. Mazur, V. Babin, M. Nikl, J. Lancok, A.D. Prokhorov, *Sci. Rep.* **9**, 12787 (2019).
30. A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minikayev, J. Lancok, A.D. Prokhorov, *Acta Phys. Pol.* **A136**, 947 (2019).
31. A.A. Prokhorov, D. Savchenko, J. Lancok, L.F. Chernush, A.D. Prokhorov, R. Minikayev, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, V. Babin, M. Nikl, E.E. Zubov, *Results Phys.* **19**, 103247 (2020).
32. A.A. Prokhorov, R. Minikayev, D.V. Savchenko, J. Lancok, A.D. Prokhorov, *Mater. Chem. Phys.* **275**, 125251 (2022).
33. A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Oxford Classic Texts in the Physical Sciences), Oxford University Press (1970).

34. R.D. Shannon, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
35. B. Bleaney, K.D. Bowers, P. Phys. Soc. Lond. **A65**, 667 (1952).
36. M. Vinokurov, A.R. Al-Sufi, A.E. Usachev, Magn. Reson. Solids **6**, No. 2, 1 (2004).
37. M.T. Borowiec, V. Dyakonov, A. Prokhorov, H. Szymczak, Phys Rev **B62**, 5834 (2000).
38. C.A. Bates, H. Szymczak, Phys. Status Solidi **B74**, 225 (1976).

A.A. Prokhorov, R. Minikaev, A.D. Prokhorov

JAHN-TELLER EFFECT AND LIGAND SUPERFINE STRUCTURE OF THE Cu^{2+} ION IN THE CRYSTALS OF $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ AND $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Single-crystal $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ doped by copper are studied by the methods of electron paramagnetic resonance (EPR) and X-ray structure analysis. Lattice parameters and positions of the atoms in the tested single crystals are evaluated. The study of the EPR spectrum has demonstrated that being in bivalent state, copper substitutes aluminum with node symmetry C_2 . The parameters of spin Hamiltonian describing the Cu^{2+} spectrum are calculated. Deviations of Z axis from C_3 in $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (53.1°) and $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (54.2°) are generated by Jahn–Teller vibronic interaction combined with monoclinic distortion. In $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, additional splitting of superfine components of the spectrum is registered that is due to interaction of electron spin of the electrons of bivalent copper with nuclear moments of the neighbor yttrium ions.

Keywords: EPR spectrum, aluminoborate, spin Hamiltonian, Jahn–Teller effect, ligand structure

Fig. 1. Fragment of crystal structure of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Ions of Y are in a prism, oxygen ions O3 are located at the nodes. The Al ions are positioned at distorted octahedrons formed by oxygen ions O1, O2, O3. Additional lines mark the directions of distortion of Cu^{2+} neighborhood and the direction of Z axis of the EPR spectrum

Fig. 2. EPR spectra of Cu^{2+} in $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (a) and $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (b): a – isotopic structure is explicitly seen, being determined by ^{65}Cu and ^{63}Cu ; b – besides the isotopic structure, additional lines of ligand structure generated by interaction with yttrium nuclei are observed

Fig. 3. Habitus of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ in the form of elongated hexagonal prism. Crystallographic axes and directions of spectrum axes X , Y , Z for EPR spectrum of Cu^{2+} are shown. Axes Z and X are in $(\bar{1}2\bar{1}0)$ plane, and normal axis Y coincides with the second-order crystallographic axis $[\bar{1}2\bar{1}0]$

Fig. 4. Temperature dependence of the line width of EPR spectrum of Cu^{2+} in crystals of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (curve 1) and $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (curve 2)

Fig. 5. Temperature dependence of g -factor of the EPR spectrum of Cu^{2+} in $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$

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

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

РАЗЛИЧНЫЕ ФОРМУЛИРОВКИ СООТНОШЕНИЯ ГРЮНАЙЗЕНА

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

Статья поступила в редакцию 23 мая 2023 года

Получены нестандартные формы соотношения Грюнайзена в термодинамике. Используются методологии якобианов и внешних дифференциальных форм.

Ключевые слова: соотношение и параметр Грюнайзена, якобиан, внешние дифференциальные формы, термодинамические коэффициенты, ангармонизм

Введение

Известно, что основными характеристиками нормального колебания являются его амплитуда и частота. При описании ангармонических колебаний используется гамильтониан с кубической (и более высоких степеней) зависимостью потенциальной энергии от смещений осцилляторов. При этом собственная частота колебаний зависит от коэффициента упругости (жесткости) «пружинки», который, в свою очередь, может зависеть от смещения. Рассматривая сплошную среду как систему ангармонических осцилляторов [1–7], мы сталкиваемся с проблемой корректного описания системы взаимодействующих частиц. В длинноволновом пределе в термодинамике деформацию среды принято описывать коэффициентами расширения α_S, α_P , а также постоянной Грюнайзена γ_G . Как показывают расчеты [1–7], соответствующие ангармонические коэффициенты взаимозависимы. Они связаны так называемым соотношением Грюнайзена. При этом их взаимообусловленность непосредственно из определений не видна. Как будет продемонстрировано ниже, связь между вышеупомянутыми ангармоническими величинами осуществляется посредством других термодинамических коэффициентов механической и калориметрической природы, а также иных параметров (температуры и др.).

1. Представления соотношения Грюнайзена через термодинамические производные

Параметр Грюнайзена для изотропной конденсированной среды определяется как $\gamma_G = V(\partial P / \partial U)_V$ [1–5]. Данная величина входит в уравнение состояния Ми–Грюнайзена (см. ниже замечания, а также [1–5]). Вышеупомя-

нудое определение может быть переписано в терминах исчислений прямых и внешних дифференциальных форм [1–4]:

$$\gamma_G = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} = V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V}. \quad (1.1)$$

При вычислениях, опираясь на методологии якобианов и внешних дифференциальных форм, будем использовать наряду с «простыми» условными единицами вида

$$1 = \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} = \frac{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} \quad (1.2)$$

так называемые «фундаментальные» условные единицы [3–7]:

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}, \\ 1 &= \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}. \end{aligned} \quad (1.3)$$

При этом в (1.2) переменные (x, y) выбираются из множества (U, T, S, P, V) , где T, S, P, V – это традиционные независимые термодинамические переменные, а U – термодинамическая функция (внутренняя энергия).

В дальнейших преобразованиях нам понадобятся различные выражения для дифференциала внутренней энергии (в зависимости от выбора пары независимых переменных). Будем исходить из общеизвестного равенства, содержащего «свои» переменные (S, V) :

$$dU(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = T dS - P dV. \quad (1.4)$$

В терминах внешних дифференциальных форм (1.4) записываем как

$$\tilde{d}U(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \tilde{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \tilde{d}V = T \tilde{d}S - P \tilde{d}V. \quad (1.5)$$

Из (1.4) и (1.5) автоматически следуют равенства

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (1.6)$$

Из равенств (1.6) вытекает соотношение

$$\begin{aligned}\frac{T}{P} &= -\frac{(\partial U / \partial S)_V}{(\partial U / \partial V)_S} = -\frac{\partial(U, V) / \partial(S, V)}{\partial(U, S) / \partial(V, S)} = \\ &= \frac{\partial(U, V) / \partial(S, V)}{\partial(U, S) / \partial(S, V)} = \frac{\partial(U, V)}{\partial(U, S)} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U.\end{aligned}\quad (1.7)$$

При условии равенства смешанных производных из (1.6) получаем соотношение Максвелла [9,10]:

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

Трансформируем равенство (1.4), переходя к другим независимым переменным (S, P) :

$$\begin{aligned}dU\{S, V(P, S)\} &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_S dP = \\ &= TdS - PdV(P, S) = TdS - P\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S dP + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P dS\right] = \\ &= \left[T - P\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P\right]dS - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S dP.\end{aligned}\quad (1.9)$$

Из (1.9) следуют термодинамические соотношения

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P = T - P\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad (1.10)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_S = -P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S. \quad (1.11)$$

Применяя методологию якобианов, из (1.9)–(1.11) получаем соотношение

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_U = \frac{T - P(\partial V / \partial S)_P}{P(\partial V / \partial P)_S} = \frac{T}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V. \quad (1.12)$$

Далее, используя переменные (S, T) , трансформируем равенство (1.4). В этом случае будем иметь

$$\begin{aligned}dU[S, V(T, S)] &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T dS + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S dT = \\ &= TdS - PdV(T, S) = TdS - P\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S dT + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T dS\right] = \\ &= \left[T - P\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T\right]dS - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S dT,\end{aligned}\quad (1.13)$$

откуда получим соотношения

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T = T - P\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T, \quad (1.14)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S = -P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S. \quad (1.15)$$

Из равенств (1.13)–(1.15) находим уравнение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_U = \frac{T}{P}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V. \quad (1.16)$$

Переходя к представлению с использованием переменных (V, T) , перепишем дифференциал (1.4) в форме

$$\begin{aligned} dU[S(V, T), V] &= TdS(V, T) - PdV = \\ &= T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT\right] - PdV = \\ &= \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]dV + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Таким образом,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P, \quad (1.18)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (1.19)$$

Разделив (1.18) на (1.19) и выполнив соответствующие преобразования, получим равенство

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \quad (1.20)$$

В свою очередь, разделив (1.19) на (1.18), можем прийти к выражению

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U = \frac{1}{(P/T)(\partial T/\partial S)_V + (\partial T/\partial V)_S}. \quad (1.21)$$

Следовательно, еще раз доказывается, что с термодинамическими производными (и с соответствующими якобианами) можно обращаться по тем же правилам, что и с обычными дробями.

Очевидно, что в переменных (V, P) будем иметь

$$\begin{aligned} dU \{S(V, P), V\} &= TdS(V, P) - PdV = \\ &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V dP \right] - PdV = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP \end{aligned} \quad (1.22)$$

и, соответственно, такие термодинамические соотношения:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P - P, \quad (1.23)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V. \quad (1.24)$$

Используя (1.22) или (1.23) и (1.24), находим, что

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S. \quad (1.25)$$

Наконец, наиболее сложные преобразования следует производить для случая переменных (T, P) , когда в (1.4) $S = S(P, T)$ и $V = V(P, T)$:

$$\begin{aligned} dU \{S(T, P), V(T, P)\} &= TdS(T, P) - PdV(T, P) = \\ &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \right] - P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \right] = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Отсюда получим соотношения

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (1.27)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (1.28)$$

Исходя из (1.26) при $U = \text{const}$ или составляя дробь из (1.27) и (1.28), будем иметь

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_U = \frac{-T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S - \frac{P}{T}}{1 - \frac{P}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T}. \quad (1.29)$$

Рассмотрим дифференциальное уравнение, вытекающее из (1.4), содержащее энтропию как термодинамическую функцию:

$$dS(U, V) = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV. \quad (1.30)$$

Очевидно, что определение давления, получаемое при условии $S = \text{const}$, остается таким же, как и в (1.6). При этом коэффициенты в (1.30) являются обратными по отношению к величинам, найденным в (1.6) и (1.7), а именно:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{\partial(S, V)}{\partial(U, V)}, \quad (1.31)$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{\partial(S, U)}{\partial(V, U)}. \quad (1.32)$$

Определим условие полноты для дифференциала (1.30). Для этого вычислим следующие вторые производные:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \right]_U = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U,$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \right]_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V - \frac{P}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V.$$

Приравняем их и получаем искомое уравнение (приведенное соотношение Максвелла для данного набора переменных):

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = T \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V - P \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V. \quad (1.33)$$

Согласно (1.33) параметр Грюнайзена (1.1) будет иметь вид

$$\gamma_G = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} = \frac{VP}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V - \frac{V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U. \quad (1.34)$$

Теперь примем за независимые переменные величины (P, V) и, исходя из уравнения (1.30), записанного в виде

$$TdS(P, V) = dU(P, V) + PdV, \quad (1.35)$$

получаем равенство

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V dP + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P dV = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV + PdV.$$

Отсюда следуют соотношения

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V, \quad (1.36)$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P. \quad (1.37)$$

Изучая случай независимых переменных (P, T) , аналогично вышеизложенному получаем равенство

$$\begin{aligned} T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \\ &+ P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT. \end{aligned}$$

Далее находим соотношения

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad (1.38)$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (1.39)$$

Исследуем данную термодинамическую функцию как зависящую от переменных (V, T) :

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + PdV.$$

Отсюда получаем равенства

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P, \quad (1.40)$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (1.41)$$

Перейдем непосредственно к вычислению параметра Грюнайзена. Применяя фундаментальную условную единицу, будем иметь

$$\begin{aligned} \gamma_G &= V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \cdot 1 = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = \\ &= V \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(U, V)} = V \cdot 1 \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(U, V)} = \\ &= V \left[\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U - \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \right]. \end{aligned} \quad (1.42)$$

Если в (1.42) подставить выражения (1.31)–(1.33), то получим тождество.

Используя определения термодинамических производных (1.6), (1.7), (1.19), (1.20), из (1.42) находим

$$\gamma_G = V \left[\frac{P}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V - \frac{P}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \right] = -\frac{V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S. \quad (1.43)$$

Применяя фундаментальную единицу, обратную предыдущей, получаем тождество

$$\begin{aligned} \gamma_G &= V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \cdot 1 = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = \\ &= V \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} = V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V. \end{aligned} \quad (1.44)$$

Опираясь на обычные условные единицы, а также равенство (1.19), будем иметь следующие результаты:

$$\begin{aligned} \gamma_G &= V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \cdot 1 = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, T)} = \\ &= V \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, T)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(U, V)} = V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = \frac{V}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V. \end{aligned} \quad (1.45)$$

Выкладки с условной единицей $\partial(V, P)/\partial(V, P)$ очевидным образом приводят к тождеству.

Используя еще одну условную единицу, будем иметь

$$\begin{aligned} \gamma_G &= V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \cdot 1 = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, S)} = \\ &= V \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)} \cdot \frac{\partial(V, S)}{\partial(U, V)} = V \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{V}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = \\ &= \frac{V}{T} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, S)} = \frac{V}{T} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(S, V)} = \\ &= -\frac{V}{T} \cdot 1 \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = -\frac{V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S. \end{aligned} \quad (1.46)$$

Очевидно, что (1.46) тождественно (1.42). Далее, применяя условную единицу $\partial(P, T)/\partial(P, T)$, в результате простых преобразований получаем следующий результат:

$$\begin{aligned} \gamma_G &= V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \cdot 1 = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, T)} = \\ &= -V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V. \end{aligned} \quad (1.47)$$

Используя другую условную единицу, имеем

$$\begin{aligned}\gamma_G &= V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \cdot 1 = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, S)} = \\ &= V \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, S)} \cdot \frac{\partial(P, S)}{\partial(U, V)} = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \cdot \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} \cdot \frac{\partial(P, T)}{\partial(U, V)} = \\ &= -V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V.\end{aligned}\quad (1.48)$$

2. Представления параметра Грюнайзена через термодинамические коэффициенты

Для сравнения с экспериментом в термодинамике пользуются термодинамическими коэффициентами [13]. Последние определяются через термодинамические производные.

Термодинамическими коэффициентами являются величины, включающие в себя выражения вида $(\partial x / \partial y)_z$, где x, y, z выбираются из величин (V, P, S, T) . Они подразделяются на дилатометрические (механического типа) и калориметрические (описывающие тепловые свойства). К первым [13] относятся термические коэффициенты объемного расширения сплошной среды (соответственно адиабатического и изобарического типов):

$$\alpha_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S, \quad \alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.1)$$

Далее термические коэффициенты давления (соответственно изохорический и адиабатический) выразятся как

$$\beta_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad \beta_S = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S. \quad (2.2)$$

Коэффициенты упругости (изотермический и адиабатический) имеют вид

$$K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad K_S = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S. \quad (2.3)$$

К калориметрическим следует отнести шесть коэффициентов [5,13]. При этом существует три уравнения, в которые упомянутые коэффициенты входят попарно. Каждое из таких уравнений связывает бесконечно малое количество теплоты, необходимое для изменения внутренней энергии системы и совершения работы, с дифференциалами термодинамических переменных. Поскольку по определению калориметрические коэффициенты – это термодинамические коэффициенты, которые характеризуют тепловые свойства системы, определенные на множестве переменных (P, V, T) , они отвечают за изменение количества тепла, связанное с изменением соответствующей пе-

ременной при постоянстве двух других. При этом мы работаем с уравнением состояния

$$f(P, V, T) = 0. \quad (2.4)$$

В геометрической интерпретации оно описывает поверхность в трехмерном пространстве, по которой движется воображаемая точка. Траектория такой точки зависит от оставшихся двух переменных.

Целесообразно использовать второе начало термодинамики

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.5)$$

в котором дифференциал энтропии обладает свойством полноты и вытекающими отсюда следствиями (см. выше).

Таким образом, на множестве переменных (V, T) (случай поверхности $P(V, T) = \text{const}$) получаем равенство

$$\begin{aligned} \delta Q^{(P)}(V, T) &= \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V dT = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT = \\ &= l_T^{(P)}(V, T) dV + C_V^{(P)}(V, T) dT. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Здесь и ниже, где нет необходимости, будем опускать верхний индекс (такое обозначение принято в классической литературе). Таким образом, вводим коэффициенты

$$l_T^{(P)}(V, T) = T \left(\frac{\partial S(V, T)}{\partial V} \right)_T, \quad (2.7)$$

$$C_V^{(P)}(V, T) = T \left(\frac{\partial S(V, T)}{\partial T} \right)_V. \quad (2.8)$$

Выражение (2.7) отображает теплоту изотермического расширения, а (2.8) – изохорическую теплоемкость.

Если рассматриваем множество независимых переменных (P, T) , то будем исходить из уравнения

$$\begin{aligned} \delta Q^{(V)}(P, T) &= \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P dT = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT = \\ &= l_T^{(V)}(P, T) dP + C_P^{(V)}(P, T) dT. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Здесь имеем следующие коэффициенты:

$$l_T^{(V)}(P, T) = T \left(\frac{\partial S(P, T)}{\partial P} \right)_T, \quad (2.10)$$

$$C_P^{(V)}(P, T) = T \left(\frac{\partial S(P, T)}{\partial T} \right)_P. \quad (2.11)$$

Соответственно своему физическому смыслу величины (2.10) и (2.11) представляют собой соответственно теплоту изотермического расширения и изобарическую теплоемкость.

Далее, рассматривая уравнение на множестве переменных (P, V) (точка движется по поверхности $T(P, V) = \text{const}$), имеем

$$\begin{aligned}\delta Q^{(T)}(P, V) &= \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_P dV = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V dP + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P dV = \\ &= m_V^{(T)}(P, V) dP + m_P^{(T)}(P, V) dV,\end{aligned}\quad (1.41)$$

где введены следующие коэффициенты:

$$m_V^{(T)}(P, V) = T \left(\frac{\partial S(P, V)}{\partial P} \right)_V, \quad (2.13)$$

$$m_P^{(T)}(P, V) = T \left(\frac{\partial S(P, V)}{\partial V} \right)_P. \quad (2.14)$$

Здесь (2.13) и (2.14) – соответственно теплота изохорического сжатия и теплота изобарического расширения (так называемые скрытые теплоты изменения состояния системы).

Выразим параметр Грюнайзена через дилатометрические коэффициенты. Согласно определению из (1.43) получаем связь

$$\gamma_G = -\frac{V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\frac{1}{T \alpha_S}. \quad (2.15)$$

Такой же результат можем найти, исходя из (1.46).

Используя равенство (1.45), получаем определение

$$\gamma_G = V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = \frac{V}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = VP \frac{\beta_V}{C_V}. \quad (2.16)$$

Исходя из (1.47), приходим к следующему результату:

$$\gamma_G = -V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = \frac{V \alpha_P K_T}{C_V}. \quad (2.17)$$

Подчеркнем, что формула (2.17) – это наиболее употребляемое в литературе определение параметра Грюнайзена.

Используя (1.48), получаем такую формулу:

$$\gamma_G = -V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{PT} \cdot \frac{C_P}{C_V} \cdot \frac{K_T}{\beta_S}. \quad (2.18)$$

Запишем теперь параметр Грюнайзена с применением калориметрических коэффициентов. Вначале используем теплоемкости, которые выражаем, исходя из (2.7) и (2.8), как

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (2.19)$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (2.20)$$

где U – это внутренняя энергия, W – энтальпия.

Очевидно, что

$$\begin{aligned} C_V &= T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \cdot V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{1}{V} \frac{\partial(U, V)}{\partial(P, V)} = \\ &= TV \frac{\partial(S, V)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \cdot \frac{1}{\gamma_G} = TV \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot \frac{1}{\gamma_G} = \frac{VP\beta_V}{\gamma_G}. \end{aligned}$$

Отсюда следует

$$\gamma_G = \frac{VP\beta_V}{C_V}. \quad (2.21)$$

Ту же формулу можно получить, исходя из другого определения, преобразовав его таким образом:

$$C_V = \frac{\partial(U, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(U, V)}{\partial(T, V)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, V)} = \frac{\partial(U, V)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \frac{V}{\gamma_G} \cdot P\beta_V.$$

В отношении изобарической теплоемкости имеем, с одной стороны,

$$\begin{aligned} C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \cdot \frac{\gamma_G}{\gamma_G} = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \cdot \frac{1}{V} \frac{\partial(U, V)}{\partial(P, V)} \cdot \gamma_G = \\ &= \frac{T\gamma_G}{V} \cdot \frac{\partial(S, P)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(U, V)}{\partial(T, P)} = \frac{T\gamma_G}{V} \cdot \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} \cdot \frac{\partial(U, V)}{\partial(T, P)} \cdot \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, V)} = \\ &= \frac{T\gamma_G}{V} \cdot \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, T)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(U, V)}{\partial(T, V)} \cdot \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} = -\frac{TP\gamma_G\beta_S C_V}{K_T}, \end{aligned}$$

откуда следует

$$\gamma_G = -\frac{K_T C_P}{TP\beta_S C_V}, \quad (2.22)$$

что совпадает с (2.18).

Используя прямой подход к работе с якобианами, будем иметь

$$\begin{aligned}
 C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, T)} = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, T)} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, P)} = \\
 &= T \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, T)} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, P)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, P)} = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, T)} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} = \\
 &= TVP\beta_S\alpha_P.
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

С другой стороны, преобразуя выражение (2.20), находим

$$\begin{aligned}
 C_P &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial(U, P)}{\partial(T, P)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, V)} + P \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} = \\
 &= \frac{\partial(U, P)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, P)} + P \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \\
 &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right] = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P.
 \end{aligned}$$

Здесь использована формула (1.23). Проводя дальнейшие преобразования, будем иметь

$$\begin{aligned}
 C_P &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = \\
 &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{\partial(U, V)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{\partial(U, V)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, V)} = \frac{\alpha_P K_S}{V \gamma_G}.
 \end{aligned}$$

Отсюда следует связь

$$\gamma_G = \frac{V \alpha_P K_S}{C_P}. \tag{2.24}$$

Заметим, что если учесть связь $C_P / C_V = K_S / K_T$, то из (2.24) можно получить наиболее известную форму соотношения Грюнайзена.

Свяжем теперь параметр Грюнайзена с другими калориметрическими величинами, а именно $l_V^{(P)}$ и $l_T^{(V)}$. Исходя из определений, находим

$$\begin{aligned}
 l_V^{(P)} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, P)} = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} = \\
 &= T \cdot 1 \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \cdot \frac{\partial(U, V)}{\partial(U, V)} = T \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{\partial(U, V)}{\partial(T, V)} = \frac{T}{V} \gamma_G C_V.
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Таким образом, из формулы (2.25) следует

$$\gamma_G = \frac{V}{T} \cdot \frac{l_V^{(P)}}{C_V}. \tag{2.26}$$

Заметим, что промежуточные выкладки в (2.25) дают связь

$$l_V^{(P)} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = TP\beta_V. \quad (2.27)$$

Аналогично (2.25)–(2.27) будем иметь, с одной стороны:

$$\begin{aligned} l_T^{(V)} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, P)} = \\ &= T \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, T)} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -TV\alpha_P, \end{aligned} \quad (2.28)$$

а с другой –

$$\begin{aligned} l_T^{(V)} &= T \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, P)} = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, T)} = \\ &= -T \cdot 1 \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \cdot \frac{\partial(U, V)}{\partial(U, V)} = -T \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{\partial(U, V)}{\partial(P, T)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, T)} = \\ &= \frac{T}{V} \gamma_G \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{T\gamma_G C_V}{K_T}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Из (2.29) вытекает следующее определение параметра Грюнайзена:

$$\gamma_G = -\frac{l_T^{(V)} K_T}{TC_V}, \quad (2.30)$$

из которого при учете (2.28) получаем часто употребляемое соотношение (2.17).

Аналогичным способом преобразуем иные калориметрические коэффициенты:

$$\begin{aligned} m_V^{(T)} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(U, V)}{\partial(U, V)} = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{\partial(U, V)}{\partial(P, V)} = \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \frac{1}{\partial(P, V) / \partial(U, V)} = T \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{V}{\gamma_G} = \frac{V}{\gamma_G}. \end{aligned}$$

Из этого равенства вытекает такое соотношение:

$$\gamma_G = \frac{V}{m_V^{(T)}}. \quad (2.31)$$

Другой термодинамический коэффициент можно записать в виде

$$\begin{aligned}
 m_P^{(T)} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(U, V)}{\partial(U, V)} = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{\partial(U, V)}{\partial(V, P)} = \\
 &= T \frac{\partial(S, P)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, P)} \cdot \left(-\frac{V}{\gamma_G} \right) = -\frac{TV}{\gamma_G} \cdot \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \cdot \frac{\partial(T, P)}{\partial(U, V)} = \\
 &= -\frac{V}{\gamma_G} C_P \frac{\partial(T, P)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, V)} = -\frac{VC_P}{\gamma_G} \cdot \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \cdot \frac{\partial(T, V)}{\partial(U, V)} = \frac{C_P K_T}{\gamma_G C_V} = \frac{K_S}{\gamma_G},
 \end{aligned}$$

откуда следуют равенства

$$\gamma_G = \frac{C_P K_T}{C_V m_P^{(T)}} \quad (2.32)$$

и

$$\gamma_G = \frac{K_S}{m_P^{(T)}}. \quad (2.33)$$

Замечания. Отметим, что на начальной стадии работы над статьей целью авторов являлось установить зависимость дифференциала внутренней энергии от всех пар независимых переменных, включая «естественные», чтобы затем использовать полученные результаты для определения параметра Грюнайзена в различных формулировках. В этой связи целесообразно было бы напомнить, что естественные переменные называются так потому, что принятая в физике дифференциальная форма первого начала термодинамики по природе вещей содержит именно данные переменные в качестве независимых. Поэтому условие полноты пфафтовой формы (т.е. равенства смешанных производных) приводит к наиболее простым соотношениям между термодинамическими коэффициентами по сравнению с другими вариантами использования других наборов переменных.

В этом контексте полученные в первой части статьи различные выражения для пфафтовых форм (которые по большей части были впоследствии использованы в данной работе) могут быть в принципе использованы для отыскания различных дополнительных связей между термодинамическими коэффициентами. При этом существует возможность применить методологию как прямых, так и внешних дифференциальных форм. Вышеизложенные идеи касаются свободной энергии Гельмгольца, энтальпии, а также энергии Гиббса.

Авторы считают необходимым отметить, что перспективность использования равенства смешанных производных термодинамических потенциалов при определении сложных связей между термодинамическими коэффициентами наиболее полно освещена в монографии К.Б. Толпыго [14]. В этой работе соотношения между термодинамическими величинами находятся с помощью II начала термодинамики, причем в общем виде, охватывающем всевозможные варианты.

Уместно также подчеркнуть, что некоторые формулы данной статьи, в частности (1.40), получены ранее в монографиях [15,16] другими методами. В последующем авторы предполагают использовать подготовленный материал для определения связей между термодинамическими коэффициентами (которые не фигурируют в настоящей и предыдущих работах) методами исчисления внешних дифференциальных форм.

Отметим, что связи между термодинамическими коэффициентами, как уже было отмечено выше, можно найти, опираясь на исчисление внешних дифференциальных форм. Так, в [3] получены следующие формулы (из числа не приведенных в настоящей работе):

$$l_T^{(P)} = m_P^{(T)} - m_V^{(T)} \frac{K_T}{V}, \quad (2.34)$$

$$l_T^{(V)} = m_V^{(T)} - m_P^{(T)} \frac{V}{K_T}, \quad (2.35)$$

$$C_P = C_V - l_T^{(V)} P \beta_V, \quad (2.36)$$

$$m_V^{(T)} = l_T^{(V)} + \frac{C_P}{P \beta_V}, \quad (2.37)$$

$$m_P^{(T)} = l_T^{(P)} + \frac{C_V}{V \alpha_P}. \quad (2.38)$$

Наряду с уравнениями (2.34)–(2.38) в работах [3–5] были найдены соотношения, демонстрирующие влияние ангармонизма на термодинамические коэффициенты:

$$C_P = C_V + TPV \beta_V \alpha_P, \quad (2.39)$$

$$C_P = C_V + TVK_T \alpha_P^2. \quad (2.40)$$

Кроме того, были получены равенства, подобные (2.39), (2.40) и связанные с ангармонизмом непосредственно через параметр Грюнайзена:

$$C_P = C_V (1 + T \gamma_G \alpha_P), \quad (2.41)$$

$$K_S = K_T (1 + T \gamma_G \alpha_P). \quad (2.42)$$

Следует подчеркнуть, что из связей (2.41), (2.42) можно найти известное соотношение $C_P / C_V = K_S / K_T$.

Опираясь на равенства (2.41) и (2.42), параметр Грюнайзена выразим таким образом:

$$\gamma_G = \frac{C_P - C_V}{T \alpha_P C_V} = \frac{K_S - K_T}{T \alpha_P K_T}.$$

Применяя определения параметра Грюнайзена (2.22)–(2.24), (2.26), (2.30)–(2.33) и приравнявая их друг к другу, получаем соотношения между

термодинамическими коэффициентами. Дополнительные соотношения между термодинамическими коэффициентами следуют из равенств (2.34)–(2.38).

Кроме того, исходя из тех же равенств, находим нетрадиционные формы соотношения Грюнайзена. Например, если использовать формулу (2.34), то, исходя из (2.25), имеем

$$\frac{T}{V} \gamma_G C_V = m_P^{(T)} - m_V^{(T)} \frac{K_T}{V},$$

из которой следует

$$\gamma_G = m_P^{(T)} \frac{V}{TC_V} - m_V^{(T)} \frac{K_T}{TC_V}. \quad (2.43)$$

Если в этом же случае исходить из равенства (2.31), получим

$$\gamma_G = \frac{K_T}{m_P^{(T)} - l_T^{(P)}}. \quad (2.44)$$

Отметим, что детерминант устойчивости [5,6] выражается через параметр Грюнайзена как $D_Y = \frac{T}{V^2} (\gamma_G / \alpha_P)$. Исходя из вышеизложенного, его можно представить различными способами через термодинамические коэффициенты. Кроме всего прочего, отметим, что некоторые соотношения, полученные в статье методом якобианов, ранее были найдены авторами на основе исчисления внешних дифференциальных форм [3–6].

Выводы

Продemonстрированы приемы работы с термодинамическими потенциалами, зависящими от «не своих» переменных, с использованием методологии якобианов с целью нахождения соотношений между термодинамическими коэффициентами и определения через них параметра Грюнайзена. Показана взаимосвязь дилато- и калориметрических коэффициентов между собой. Опосредованно (через параметр Грюнайзена) продемонстрирована роль ангармонизма при описании термодинамических процессов в конденсированной среде.

Приложение

Связь термодинамики и статистической физики при описании процессов, обусловленных ангармонизмом конденсированной среды

При освещении данного вопроса будем придерживаться методологии, описанной в [5,11].

Будем рассматривать конденсированную среду (кристалл) с точки зрения модели фононного газа, когда твердое тело как структурированная система состоит из осцилляторов, находящихся в узлах кристаллической ре-

шетки. В этом контексте в соответствии с гармонической моделью уровни энергии кристалла совпадают с уровнями энергии набора $3N$ -линейных гармонических осцилляторов (N – число узлов решетки). При этом частоты мод обозначаются как ν_j , а циклические частоты – как $\omega_j = 2\pi\nu_j$ ($j = 1-3N$).

Согласно квантовой механике уровни энергии гармонического осциллятора равны

$$E_{n,j} = h\nu_j \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega_j \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (\text{П1.1})$$

где $n = 0 - \infty$.

Энергетическое состояние структурированной конденсированной среды при заданных внешних параметрах характеризуется объемом V и набором целых чисел. То есть энергия среды может быть представлена как

$$E(V, n_1, n_2, \dots) = U_0(V) + \sum_{j=1}^{3N} \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_j(V), \quad (\text{П1.2})$$

где первое слагаемое – это упругая энергия вида

$$U_0(V) = \frac{1}{2} \cdot \frac{(V - V_0)^2}{V_0} K_T. \quad (\text{П1.3})$$

Здесь коэффициент упругости среды $K_T = -V(\partial P / \partial V)_T$.

Статистическая сумма, описывающая энергетическое состояние системы, может быть записана в виде

$$Z(T, V, N) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots e^{-\frac{E(V, n_1, n_2, \dots)}{k_B T}}. \quad (\text{П1.4})$$

Далее в расчетах у всех n будем опускать индекс j , оставляя его при частотах, и вводить обозначения

$$x_j = \frac{\hbar\omega_j}{k_B T},$$

$$y_j = e^{-x_j}.$$

Тогда выражение (П1.4) можно записать в виде

$$Z(T, V, N) = e^{-\frac{E_0}{k_B T}} \prod_{j=1}^{3N} \sum_{n=0}^{\infty} (y_j)^n. \quad (\text{П1.5})$$

Здесь $E_0 = U_0 + \frac{k_B T}{2} \sum_{j=1}^{3N} x_j$. Учитывая, что соотношение (П1.5) содержит геометрическую прогрессию, сумму последней выразим как $\sum_{n=0}^{\infty} (y_j)^n = \frac{1}{1-y_j} = e^{\frac{x_j}{2}} \left(2 \operatorname{sh} \frac{x_j}{2} \right)^{-1}$. Таким образом, определение (П1.5) приобретает вид

$$Z(T, V, N) = e^{-\frac{E_0}{k_B T}} \prod_{j=1}^{3N} e^{\frac{x_j}{2}} \left(2 \operatorname{sh} \frac{x_j}{2} \right)^{-1}. \quad (\text{П1.6})$$

Зная статистическую сумму, получаем свободную энергию Гельмгольца:

$$F = -k_B T \ln Z(T, V, N) = U_0 + k_B T \sum_{j=1}^{3N} \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{x_j}{2} \right). \quad (\text{П1.7})$$

Основываясь на (П1.7), вычислим энтропию

$$S = (\partial F / \partial T)_V,$$

внутреннюю энергию

$$U = F + TS = F - T(\partial F / \partial T)_V = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V$$

и другие термодинамические функции, в частности теплоемкость $C_V = (\partial U / \partial T)_V = T(\partial S / \partial T)_V$. Кроме этого, получим уравнение состояния системы в виде уравнения Ми–Грюнайзена:

$$\begin{aligned} P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -\left(\frac{\partial U_0}{\partial V} \right)_T - \frac{k_B T}{V} \sum_j \frac{x_j}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{x_j}{2} \right) \frac{\partial \ln \omega_j}{\partial \ln V} = \\ &= -\left(\frac{\partial U_0}{\partial V} \right)_T + \frac{k_B T}{V} \cdot \frac{\gamma_G}{k_B T} \sum_j \frac{x_j}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{x_j}{2} \right) = \\ &= -\left(\frac{\partial U_0}{\partial V} \right)_T + \frac{\gamma_G}{V} \sum_j \left(\frac{\hbar \omega_j}{2} + \frac{\hbar \omega_j}{e^{\frac{\hbar \omega_j}{k_B T}} - 1} \right) = \\ &= -\left(\frac{\partial U_0}{\partial V} \right)_T + \gamma_G \frac{U}{V}. \end{aligned} \quad (\text{П1.8})$$

Уточним, что равенство (П1.8) верно при выполнении условия Грюнайзена $\gamma_G = -\partial \ln \omega_j(V) / \partial \ln V = \text{const} > 0$, в котором константа независима от индекса j . В этом контексте из (П1.8) следует наиболее простое определение

параметра Грюнайзена для изотропного случая (1.1). Условие Грюнайзена позволяет переписать его в виде формулы

$$\frac{\omega_j}{\omega_j^{(0)}} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma_G}, \quad (\text{П1.9})$$

в которой отражена зависимость изменения частот от изменения объема. Более общие определения этой величины намечены в работах [8,11,12].

Сочетая термодинамику и статистическую физику (П1.7), уравнение Грюнайзена в наиболее общем виде легко получить, исходя из соотношения

$$\alpha_P K_T = - \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \right]_V \Big|_T = \frac{k_B}{V} \gamma_G \sum_j x_j^2 \frac{e^{-x_j}}{(1 - e^{-x_j})^2} = \gamma_G \frac{C_V}{V}. \quad (\text{П1.10})$$

Подчеркнем, что ангармонизм связан и с изменением колебательных частот среды, и с ее естественным расширением [1,5–12]. Особо отметим, что, как показывают расчеты, коэффициент расширения α_P и параметр Грюнайзена γ_G , характеризующие дилатометрические свойства среды разной природы, взаимосвязаны. Так, расширение объема системы непосредственно связано, с одной стороны, с нелинейностью выше второй степени осцилляторов α_P , а с другой – с изменением коэффициента упругости каждого отдельно взятого осциллятора ω_j , что и отражает параметр Грюнайзена.

Отметим еще раз (косвенно это было отмечено выше), что в случае не-изотропной среды даже в кристаллах кубической симметрии (в силу присутствия анизотропии распространения упругих волн) необходимо, в принципе, вводить две постоянные Грюнайзена [11], обусловленные различной скоростью распространения продольных и поперечных волн. В этом контексте полученные выше формулы, связанные с постоянной Грюнайзена, базируются на модели изотропной среды.

1. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФНТ **42**, 644 (2016).
2. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, ФТВД **28**, № 3, 54 (2018).
3. В.В. Шелест, А.В. Христов, ФТВД **29**, № 4, 73 (2019).
4. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **30**, № 3, 33 (2020).
5. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, ФТВД **30**, № 4, 18 (2020).
6. Д.А. Червинский, А.В. Христов, В.В. Шелест, ФТВД **31**, № 2, 12 (2021).
7. А.В. Христов, Д.А. Червинский, В.В. Шелест, ФТВД **32**, № 1 78 (2022).
8. Р. Кубо, Статистическая физика, Мир, Москва (1967).
9. Р. Кубо, Термодинамика, Мир, Москва (1970).
10. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
11. Л. Жирифалько, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975).

12. *Н. Ашкрофт, Н. Мермин*, Физика твердого тела. Т. 2, Мир, Москва (1979).
13. *Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин*, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, Наука, Москва (1972).
14. *К.Б. Толпыго*, Термодинамика и статистическая физика, Изд-во Киевского ун-та (1966).
15. *И.П. Базаров*, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
16. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).

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

DIFFERENT FORMULATIONS OF GRÜNEISEN RELATION

Non-standard forms of Grüneisen relation in thermodynamics are derived. The methods of Jacobians and external differential forms have been used.

Keywords: Grüneisen relation, and parameter, Jacobian, external differential forms, thermodynamic coefficients, anharmonicity

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

А.Е. Рыбалка¹, В.В. Румянцев¹, С.А. Федоров¹, К.В. Гуменник¹,
A.V. Mishchenko²

ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ ЭКСИТОНОПОДОБНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕФЕКТОВ В НЕИДЕАЛЬНОЙ ЦЕПОЧКЕ МИКРОПОР

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

²Institute for Research in Computer Science and Automation, Rocquencourt, France

Статья поступила в редакцию 2 марта 2023 года

Представлено исследование особенностей экситоноподобных возбуждений в неидеальном 1D фотонном кристалле – цепочке пор (туннельно-связанных микрорезонаторов) со случайной вариацией расстояний между ними. С использованием приближения виртуального кристалла (ПВК) выполнено численное моделирование зависимости плотности состояний экситоноподобных возбуждений в исследуемом массиве микропор от концентрации структурных дефектов.

Ключевые слова: энергетический спектр экситоноподобных возбуждений, неидеальная 1D фотонная кристаллическая решетка, структурные дефекты, приближение виртуального кристалла

Введение

В связи с появлением новых оптоэлектронных устройств и формированием соответствующих нанокompозитных материалов как источников когерентного излучения расширяется предмет исследований современной фотоники и ее приложений – от сбора света нанофотонными волноводами до квантовой обработки информации. Особую актуальность в последнее время приобретает изучение решеток Либб [1–3] – отдельного класса нанокристаллических фотонных структур [4], которые представляют собой поляритонные кристаллы [5], обеспечивающие сильное удержание света и открывающие пути для разработки новых схем его захвата. Необходимость исследования поляритонных структур, в которых реализуется сильная связь квантовых возмущений среды (экситонов) и оптического поля, порождает новую область науки – поляритонику как самостоятельный раздел фотоники.

Примером поляритонной структуры может служить пространственно-периодическая система связанных микрорезонаторов [6,7]. В последние годы в связи с созданием оптоэлектронных устройств [8–10] значимость изучения оптических мод в системе микрорезонаторов растет. В частности, авторы [5,11] полагают, что микрорезонаторы могут быть привлекательными объектами для целей квантовой обработки информации. Важно отметить,

что благодаря использованию высокодобротных полупроводниковых микрорезонаторов с брэгговскими зеркалами удалось получить и исследовать как бозе-эйнштейновскую конденсацию, так и сверхтекучие свойства поляритонов нижней дисперсионной ветви в квантовых ямах, внедренных в полупроводниковые структуры (CdTe/CdMgTe или GaAs) микрорезонаторов [12,13].

Дальнейшее развитие фотоники лежит в области исследования несовершенных структур. Например, в работах авторов [14–16] рассмотрено влияние дефектов структуры на дисперсию поляритонных возбуждений в решетке туннельно-связанных микрорезонаторов, содержащих квантовые точки, и экситоноподобных возбуждений в микропорах без этих точек. Результаты, полученные в рамках неидеальной фотоники, показали, что введением в исследуемый объект определенных дефектов или управляемым внешним воздействием (в частности, упругой деформацией [17]) можно добиться необходимых изменений энергетического спектра элементарных электромагнитных возбуждений и, следовательно, оптических свойств объекта, обусловленных деформацией структуры.

Существенное место в физике конденсированных сред занимают исследования плотности энергетических состояний системы. Знание плотности состояний важно при определении многих характеристик системы, например термодинамических, кинематических и оптических. В связи с этим вызывает интерес представленное в данной работе исследование плотности состояний квазичастичных (экситоноподобных) возбуждений в одном из типов пористых структур – неидеальной 1D-цепочке микропор со случайной вариацией расстояний между ними.

Теоретическая модель

Общая модель квазичастичных возбуждений электромагнитного поля, локализованного в идеальной решетке микропор-резонаторов (фотонной подсистеме), содержащих квантовые точки (атомарная подсистема), развита авторами ранее (см., напр., работы [15,16,18]). В соответствии с этой моделью, предполагая, что плотность возбужденных состояний структурных элементов в фотонной и атомарной подсистемах решетки мала, можно ограничиться квадратичной частью гамильтониана \hat{H}^{ex} , которая описывает элементарные возбуждения в исследуемой системе в одноуровневой модели в приближении Гайтлера–Лондона [19]. Обобщая результаты работы [12] для идеального кристалла, \hat{H}^{ex} преобразуем к виду

$$\hat{H}^{\text{ex}} = \sum_{\substack{\mathbf{n}, \mathbf{m}, \alpha, \beta, \\ \lambda, \sigma}} D_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{\lambda\sigma} \hat{\Phi}_{\mathbf{n}\alpha\lambda}^+ \hat{\Phi}_{\mathbf{m}\beta\sigma} = \sum_{\substack{\alpha, \beta, \lambda, \sigma, \\ \mathbf{k}}} D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(\mathbf{k}) \hat{\Phi}_{\alpha\lambda}^+(\mathbf{k}) \hat{\Phi}_{\beta\sigma}(\mathbf{k}), \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} D_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{11} &= \hbar\omega_{\mathbf{n}\alpha}^{\text{at}} \delta_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} + W_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}, & D_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{22} &= \hbar\omega_{\mathbf{n}\alpha}^{\text{ph}} \delta_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} - A_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}, \\ D_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{12} &= D_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{21} = g_{\mathbf{n}\alpha} \delta_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}, & \hat{\Phi}_{\mathbf{n}\alpha}^{\lambda=2} &= \hat{\Psi}_{\mathbf{n}\alpha}, & \hat{\Phi}_{\mathbf{n}\alpha}^{\lambda=1} &= \hat{B}_{\mathbf{n}\alpha}. \end{aligned} \quad (2)$$

В выражениях (1) и (2) $\hbar\omega_{n\alpha}^{\text{at}}$ – энергия возбуждения квантовых точек в узле $n\alpha$; $\hat{B}_{n\alpha}$, $\hat{B}_{n\alpha}^+$ – бозе-операторы рождения и уничтожения этого возбуждения; $\omega_{n\alpha}^{\text{ph}}$ – частота фотонной моды электромагнитного возбуждения, локализованного в $n\alpha$ -м узле (резонаторе); $\hat{\Psi}_{n\alpha}^+$, $\hat{\Psi}_{n\alpha}$ – бозе-операторы рождения и уничтожения этой фотонной моды в узельном представлении; $A_{n\alpha, m\beta}$ – матрица резонансного взаимодействия, характеризующая перекрытие оптических полей резонаторов $n\alpha$ -го и $m\beta$ -го узлов решетки и, следовательно, определяющего вероятность туннельного перехода соответствующего электромагнитного возбуждения; $W_{n\alpha, m\beta}$ – матрица резонансного взаимодействия квантовых точек в узлах $n\alpha$ и $m\beta$; $g_{n\alpha}$ – матрица резонансного взаимодействия квантовых точек в узле $n\alpha$ с локализованным в этом узле электромагнитным полем. Индексы λ , σ фиксируют наличие или отсутствие (при $\lambda, \sigma = 2$) квантовых точек в соответствующей поре.

В случае идеальной решетки дисперсионное соотношение $\Omega(\mathbf{k})$, определяющее спектр элементарных возбуждений, вытекает из расчета в k -представлении собственных значений гамильтониана (1). Дальнейшие вычисления, которые проводятся путем диагонализации \hat{H}^{ex} с помощью применения преобразования Боголюбова–Тябликова [19], позволяют получить следующее уравнение:

$$\det \| D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(\mathbf{k}) - \hbar\Omega(\mathbf{k})\delta_{\alpha\beta}\delta_{\lambda\sigma} \| = 0. \quad (3)$$

Решением (3) является выражение для дисперсионного соотношения $\Omega(\mathbf{k})$. Заметим, что волновой вектор \mathbf{k} , характеризующий собственные состояния электромагнитных возбуждений в исследуемой системе, изменяется в пределах первой зоны Бриллюэна.

В случае неидеальной фотонной системы спектр $\Omega(\mathbf{k})$ квазичастичных возбуждений получаем в рамках ПВК, используя аппарат усредненных функций Грина. В указанном приближении усредненная резольвента квазичастичного гамильтониана системы равна резольвенте усредненного гамильтониана. Поэтому величины $D_{n\alpha, m\beta}^{\lambda\sigma}$ в равенстве (1) следует заменить на их конфигурационно усредненные (по всем возможным вариациям положений микропор) значения, т.е. $D_{n\alpha, m\beta}^{\lambda\sigma} \rightarrow \langle D_{n\alpha, m\beta}^{\lambda\sigma} \rangle$ (угловыми скобками обозначена процедура конфигурационного усреднения массива микропор). Такая операция «восстанавливает» трансляционную инвариантность и позволяет перейти в k -представление (с последующим выполнением указанных выше процедур) и получить систему линейных однородных уравнений, условием разрешимости которой является равенство нулю детерминанта (3). Решение уравнения (3) определяет спектр элементарных возбуждений $\Omega(\mathbf{k})$ исследуемой системы.

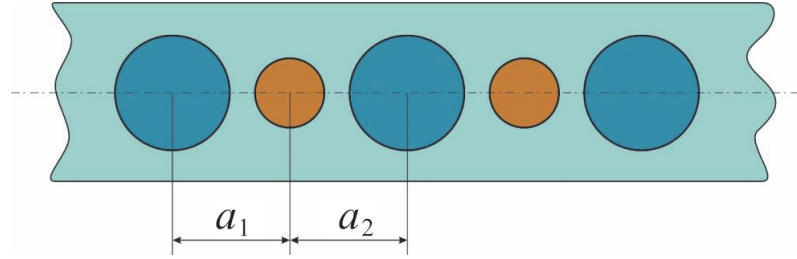


Рис. 1. Схема двухподрешеточной цепочки туннельно-связанных микропор (резонаторов)

Опираясь на полученные авторами в [15,16] результаты исследований несовершенных фотонных структур, рассмотрим в рамках ПВК [20,21] особенности электромагнитных возбуждений в топологически упорядоченной двухподрешеточной 1D-системе туннельно-связанных пор – микрорезонаторов, каждый из которых содержит по одной оптической моде. Пусть структурными дефектами в данном случае являются случайные вариации положений микропор. Таким образом, рассматриваются собственные квазичастичные возбуждения микропор в цепочке с переменным периодом $d = a_1^v + a_2^u$. Здесь a_1^v , a_2^u – варьируемые положения микропор соответственно в первой и второй подрешетках (нижние индексы 1 и 2 отражают номер подрешетки, верхние индексы v , u обозначают положение соответствующего резонатора в ячейке, которые также могут принимать значения 1 или 2) (рис. 1). Период виртуальной решетки в данном случае имеет вид

$$\langle d \rangle = \langle a_1^u \rangle + \langle a_2^v \rangle = C_1^{(1)} a_1^{(1)} + C_1^{(2)} a_1^{(2)} + C_2^{(1)} a_2^{(1)} + C_2^{(2)} a_2^{(2)}, \quad (4)$$

где $C_{1(2)}^{1(2)}$ – концентрация соответствующих положений микропор a_1^v , a_2^u . Причем $C_1^{(1)} + C_1^{(2)} = 1$, $C_2^{(1)} + C_2^{(2)} = 1$, следовательно, $C_1^{(2)} = 1 - C_1^{(1)} \equiv C_1$, $C_2^{(2)} = 1 - C_2^{(1)} \equiv C_2$. Таким образом, $\langle d \rangle = a_1(C_1) + a_2(C_2) \equiv d(C_1, C_2)$, где $a_1(C_1) = a_1^{(1)} + (a_1^{(2)} - a_1^{(1)})C_1$, $a_2(C_2) = a_2^{(1)} + (a_2^{(2)} - a_2^{(1)})C_2$.

Особенности спектра исследуемых квазичастиц проявляются в их плотности состояний $\rho(\Omega)$. В рамках ПВК кристалла на основе приведенной общей модели рассмотрим подробнее плотность состояний элементарных электромагнитных возбуждений в зависимости от концентрации структурных дефектов в неидеальных пористых 1D-структурах.

Результаты и обсуждение

На основе приведенной выше общей теории рассмотрим электромагнитные возбуждения в двухподрешеточной 1D-решетке микрорезонаторов (см. рис. 1) без квантовых точек (следовательно, $D_{n\alpha, m\beta}^{12} = D_{n\alpha, m\beta}^{21} = 0$) – так называемые экситоноподобные возбуждения [14]. Причем описания квазичастичных возбуждений фотонной подсистемы исследуемой пористой струк-

туры и экситонов Френкеля в молекулярных кристаллах [19] весьма схожи, поэтому данный тип элементарных электромагнитных возбуждений естественно называть экситоноподобным. Заметим, что никаких переходов в электронной подсистеме при этом не происходит.

В случае рассматриваемой неидеальной решетки пор, диагонализации усредненного гамильтониана (1) и при выполнении указанных выше процедур в приближении ближайших соседей с использованием ПВК выражение (3) принимает вид

$$\left\| \begin{array}{cc} \hbar\omega_1^{\text{ph}} - \hbar\Omega(k, C_1, C_2) & -A_{12}(k, C_1, C_2) \\ -A_{21}(k, C_1, C_2) & \hbar\omega_2^{\text{ph}} - \hbar\Omega(k, C_1, C_2) \end{array} \right\| = 0. \quad (5)$$

В результате решения уравнения (5) получаем спектр экситоноподобных возбуждений $\Omega(\mathbf{k})$ в исследуемой системе пор. Фурье-образы $A_{\alpha\beta}(k, C_1, C_2)$ соответствующих ближайшим соседям компонентов матрицы $\langle A_{n\alpha, m\beta} \rangle$ резонансного взаимодействия в рамках модели [22] с учетом соотношений $A_{12} \approx A_{21} \gg A_{11}, A_{22}$ имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} A_{12}(k, C_1, C_2) &\cong A_{12}[a_1(C_1)] \exp[-ika_1(C_1)] + A_{12}[a_2(C_2)] \exp\{ik[a_2(C_2)]\}, \\ A_{21}(k, C_1, C_2) &= A_{21}[a_1(C_1)] \exp[ika_1(C_1)] + A_{21}[a_2(C_2)] \exp\{-ik[a_2(C_2)]\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь C_1 и C_2 – концентрации дефектов структуры, которые связаны с вариацией положений микропор. В этом случае

$$A_{12(21)}[a_{1(2)}(C_{1(2)})] = A_{12(21)}[a_{1(2)}(0)] \exp\left[-\frac{|a_{1(2)}(C_{1(2)}) - a_{1(2)}(0)|}{a_{1(2)}(0)}\right]. \quad (7)$$

Соответствующие величины, определяющие особенности спектра электромагнитных возбуждений, получены в результате численного расчета в рамках используемой модели для значений частот резонансных фотонных мод, локализованных в резонаторах решетки, $\omega_1^{\text{ph}} = 2\pi \cdot 311T \text{ Hz}$ и $\omega_2^{\text{ph}} = 2\pi \cdot 331T \text{ Hz}$.

Вслед за [8,11,18,22] полагаем: $A_{12}[a_1(0)]/2\hbar = 3.5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$, $A_{12}[a_2(0)]/2\hbar = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$, $V_{11}/2\hbar = 1 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$, $g_1/\hbar = 5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$, $a_1(0) = a_1^{(1)} = 10^{-7} \text{ m}$, $a_2(0) = a_2^{(1)} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, причем $d(0) = a_1(0) + a_2(0)$.

Поверхности, описывающие дисперсионную зависимость частот $\Omega_{\pm}(k, C_1, C_2)$ исследуемых коллективных возбуждений в неидеальной решетке микрорезонаторов, представлены на рис. 2.

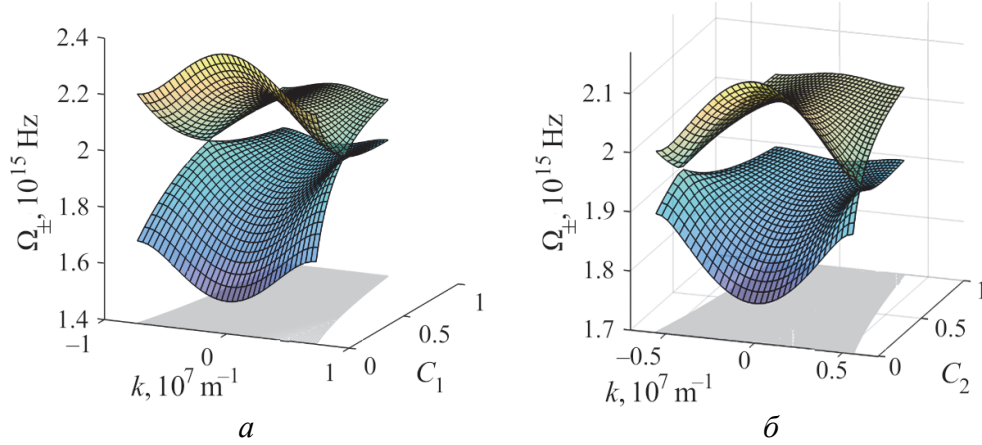


Рис. 2. Концентрационная зависимость $\Omega_{\pm}(k, C_1, C_2)$: *a* – при $C_2 = 0.1$; *б* – при $C_1 = 0.55$

Применительно к исследуемому случаю неидеальной 1D-системы микрорезонаторов выражение для функции $\rho_{\pm}(\Omega, C_1, C_2)$ плотности состояний имеет вид:

$$\rho_{\pm}(\Omega, C_1, C_2) = \frac{d(C_1, C_2)}{2\pi} \sum_i \frac{1}{\left| \frac{d\Omega_{\pm}(k, C_1, C_2)}{dk} \right|_{k_i}}. \quad (8)$$

Расчет (8) проведен для всех значений волнового вектора k_i , являющихся корнями уравнения $\Omega_{\pm}(k, C_1, C_2) = \Omega$ в пределах первой зоны Бриллюэна:

$$-\frac{\pi}{d(C_1, C_2)} < k < \frac{\pi}{d(C_1, C_2)}.$$

На графиках функций $\rho_{\pm}(\Omega, C_1, C_2)$ (рис. 3) хорошо видны особенности плотности состояний – сингулярности Ван Хова, связанные с наличием в k -пространстве (см. рис. 2) локальных минимумов $\Omega_{\pm}(k, C_1, C_2)$ (критических точек, в которых групповая скорость обращается в нуль как при значениях $k = 0$, так и при $k \neq 0$).

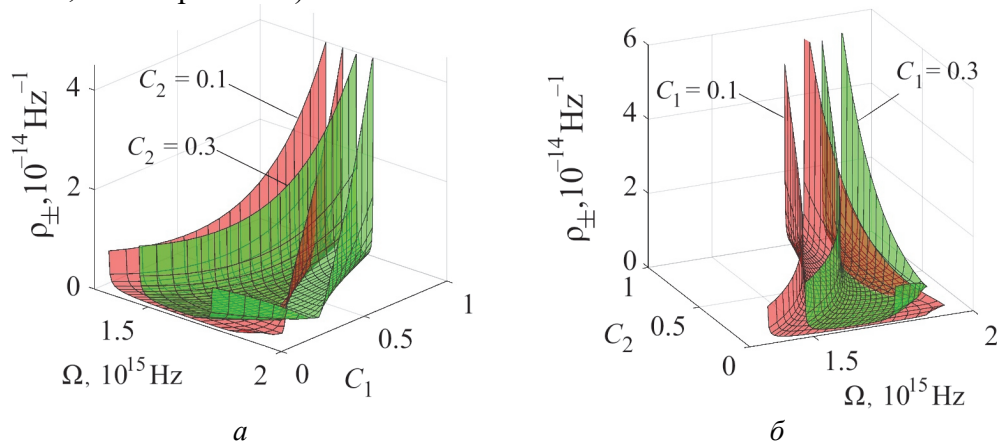


Рис. 3. Зависимость плотности состояний $\rho_{\pm}(\Omega, C_1, C_2)$ от концентрации C_1 (*a*) и C_2 (*б*) структурных дефектов

Эти особенности формы дисперсионной поверхности $\Omega_{\pm}(k, C_1, C_2)$, полученной авторами ранее [22], представлены на рис. 2. Они свидетельствуют о возможности существования бозе-эйнштейновского поляритонного конденсата при определенных концентрациях структурных дефектов благодаря наличию на указанных графиках дисперсионных поверхностей $\Omega_{\pm}(k, C_1, C_2)$ локального минимума при $k = 0$, а также при $k \neq 0$ (дополнительно к установленному существованию конденсата при $k = 0$).

Заключение

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к разработке источников когерентного излучения и созданию соответствующих новых материалов на основе использования поляритонных структур, в частности пространственно-периодических систем связанных микрорезонаторов [6]. Дальнейшее развитие данного направления требует изучения неидеальных поляритонных структур. Таким образом, достаточно актуально представленное в настоящей работе исследование особенностей спектра экситоноподобных возбуждений в двух-подрешеточной неидеальной 1D-решетке туннельно-связанных микрорезонаторов со случайной вариацией их положений.

В рамках ПВК выполнено численное моделирование соответствующей трансформации плотности состояний данных элементарных возбуждений в неидеальной цепочке микропор и проведен анализ полученных результатов в зависимости от концентрации указанных дефектов структуры. При этом важно отметить, что анализ особенностей плотности состояний свидетельствует о наличии сингулярностей Ван Хова. Последние, в частности, свидетельствуют о том, что в исследуемой структуре при определенных концентрациях соответствующих дефектов появляется (даже при $k \neq 0$) возможность образования бозе-эйнштейновского поляритонного конденсата.

1. D. Guzman-Silva, C. Mejía-Cortés, M.A. Bandres, M.C. Rechtsman, S. Weimann, S. Nolte, M. Segev, A. Szameit, R.A. Vicencio, *New J. Phys.* **16**, 063061 (2014).
2. R.A. Vicencio, C. Cantillano, L. Morales-Inostroza, B. Real, C. Mejía-Cortés, M.I. Molina, S. Weimann, A. Szameit, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 245503 (2015).
3. S. Xia, D. Li, X. Liu, L. Tang, Y. Hu, D. Song, J. Xu, Z. Chen, A. Ramachandran, D. Leykam, S. Flachl, *Phys Rev Lett.* **121**, 263902 (2018).
4. J.D. Joannopoulos, S.G. Johnso, J.N. Winn, R.D. Meade, *Photonic Crystals. Molding the Flow of Light*, Princeton University Press, Princeton, N.J. (2008).
5. S. Sedov, A.P. Alodjants, S.M. Arakelian, Y.-L. Chuang, Y.Y. Lin, W.-X. Yang, R.-K. Lee, *Phys. Rev.* **A89**, 033828 (2014).
6. M.A. Kaliteevskii, *Tech. Phys. Lett.* **23**, 120 (1997).
7. K.J. Vahala, *Nature* **424**, 839 (2003).
8. P. Tighineanu, A.S. Sørensen, S. Stobbe, P. Lodahl, in: *Quantum Dots for Quantum Information Technologies*, P. Michler (Ed.), Springer, Cham (2017).
9. I. Söllner, S. Mahmoodian, S. Lindskov Hansen, L. Midolo, A. Javadi, G. Kiršanskė, T. Pregnolato, H. El-Ella, E.H. Lee, J.D. Song, S. Stobbe, P. Lodahl, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 775 (2015).

10. *P. Lodahl*, Quantum Sci. Technol. **3**, 013001 (2018).
11. *A.P. Alodjants, I.O. Barinov, S.M. Arakelian*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **43**, 095502 (2010).
12. *J. Kasprzak, R. André, L.S. Dang, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J.L. Staehli, V. Savona, B. Deveaud, J.M.J. Keeling, F.M. Marchetti, P.B. Littlewood, M.H. Szymáska*, Nature **443**, 409 (2006).
13. *A. Amo, J. Lefrère, S. Pigeon, C. Adrados, C. Ciuti, I. Carusotto, R. Houdré, E. Giacobino, A. Bramati*, Nat. Phys. **5**, 805 (2009).
14. *V.V. Romyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, M. Sychanova, A. Kavokin*, Sci. Rep. **4**, 6945 (2014).
15. *V.V. Romyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, M. Sychanova*, Physica **B461**, 32 (2015).
16. *V.V. Romyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, D.A. Gurov, A.V. Kavokin*, Superlattices Microstruct. **120**, 642 (2018).
17. *S.V. Dmitriev, Y.A. Baimova*, Tech. Phys. Lett. **37**, 451 (2011).
18. *A.P. Alodjants, V.V. Romyantsev, S.A. Fedorov, M.V. Proskurenko*, Abstracts of International Conference «Functional Materials» ICFM'2013 Sept. 29–Oct. 5, 2013, Ukraine, Crimea, Yalta, Haspra (2013), p. 195.
19. *В.М. Агранович*, Теория экситонов, Наука, Москва (1968).
20. *M. Ziman*, Models of Disorder: The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems, Cambridge University Press, Cambridge (1979).
21. *V.F. Los'*, Theor. Math. Phys. **73**, 1076 (1987).
22. *V.V. Romyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, Yu.A. Paladyan*, Physica **B571**, 296 (2019).

A.Ye. Rybalka, V.V. Romyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennik, A.V. Mishchenko

DEPENDENCE OF DENSITY OF STATES OF EXCITON-LIKE EXCITATIONS ON THE DEFECT CONCENTRATION IN A NON-IDEAL CHAIN OF MICROPORES

Study of the specific features of exciton-like excitations in a non-ideal 1D photon crystal is reported. The photon crystal is considered as a chain of pores (tunnel-connected microresonator) at a random distance. With the application of virtual crystal approximation (VCA), dependence of the state density of exciton-like excitations on the structure defect concentration is modeled in the studied array of micropores.

Keywords: energy spectrum of exciton-like excitations, non-ideal 1D photon crystal lattice, structural defects, virtual crystal approximation

Fig. 1. Scheme of double-sublattice chain of tunnel-connected micropores (resonators)

Fig. 2. Concentration dependence of $\Omega_{\pm}(k, C_1, C_2)$: a – at $C_2 = 0.1$; b – at $C_1 = 0.55$

Fig. 3. Dependence of state density $\rho_{\pm}(\Omega, C_1, C_2)$ on structure defect concentration C_1 (a) and C_2 (b)

PACS: 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.70.Cv

Д.Р. Беличко, Г.К. Волкова, Т.Е. Константинова, А.В. Малецкий

ЭФФЕКТ ЛЕГИРОВАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ОКСИДАМИ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 2 мая 2023 года

Исследовано влияние оксидов кремния и алюминия на процесс структурообразования керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного иттрием. С помощью методов рентгеновской дифракции, внутреннего трения, 4-точечного изгиба и электронной микроскопии продемонстрировано, что в нанопорошковой системе $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3 + n \text{ wt\% } SiO_2 + 2 \text{ wt\% } Al_2O_3$ наблюдается снижение размеров области когерентного рассеяния (ОКР) до 26 нм. Установлено, что в керамике на основе данных нанопорошков происходит образование новой фазы в виде ортосиликата циркония, наличие которого приводит к существенному росту значений физико-механических характеристик.

Ключевые слова: диоксид циркония, нанопорошки, керамика, структура, свойства

Введение

Одним из наиболее перспективных керамических материалов является частично стабилизированный иттрием диоксид циркония (YSZ) [1]. Он обладает высокой прочностью, вязкостью разрушения, а также химической и коррозионной стойкостью [2,3]. YSZ широко используется в качестве конструкционного материала в машиностроении и промышленности [4,5]. Модуль упругости тетрагонального диоксида циркония составляет более 210 ГПа. В работе [6] показано, что это значение также типично для температур $\sim 1150^\circ\text{C}$. Для диоксида циркония твердость по Виккерсу колеблется от 10 до 12 ГПа. Однако в исследовании [7] установлено, что для диоксида циркония характерно увеличение твердости при температуре $\sim 1300^\circ\text{C}$ из-за осаждения мелкозернистой фазы. В работах [5,8,9] указано, что предел прочности керамики на основе YSZ может достигать 900–1100 МПа. Но эти значения не наблюдаются у ZrO_2 при высоких температурах – его прочность снижается более чем на 30% [7]. Этот материал также является биосовместимым, что делает его перспективным для использования в качестве медицинских имплантатов [10].

Высокая термическая стабильность, а также радиационная устойчивость позволяют рассматривать ZrO_2 керамики в качестве перспективного защитного покрытия для тепловыделяющих элементов в активной зоне ядерных реакторов. Авторы работы [11] обнаружили, что при облучении

ионами криптона (Kr^+) высокой энергии в нанокристаллическом цирконии не наблюдается аморфизация. Методы моделирования, представленные в исследовании [12], показывают, что в диапазоне энергий 0.1–0.5 MeV не происходит радиационное повреждение диоксида циркония. Кроме того, образующиеся дефекты изолированы друг от друга, что не наносит существенного ущерба материалу [12].

Развитие науки и техники требует новых подходов к улучшению различных свойств керамики из ZrO_2 . Модификация структуры YSZ путем изменения параметров синтеза к настоящему времени изучена достаточно широко [13]. Вариация способов консолидации порошков диоксида циркония позволяет достичь в материале субмикронной, в том числе наноразмерной, структуры [14–16]. Использование технологии «горячего прессования» дает возможность синтезировать прозрачную керамику для специальных оптических линз с высокой термостойкостью и твердостью [17].

Тем не менее наиболее распространенным способом улучшения физико-механических свойств циркониевой керамики является ее химическая модификация. Легирование YSZ на стадии синтеза порошка способствует изменению структуры конечной консолидированной системы. Например, в работе [18] указано, что небольшие добавки TiO_2 способствуют снижению температуры спекания керамики YSZ ввиду высокой реакционной способности оксида титана. В исследовании [19] авторы обнаружили, что при использовании оксида гафния в качестве легирующей примеси образуется структура на основе твердого раствора, для которой характерна гомогенность структуры и, как следствие, высокая прочность. Добавление наночастиц оксида кремния к YSZ приводит к увеличению твердости композита до 12.45 GPa [20]. Также указано, что частицы SiO_2 диффундируют в пористые области композита и улучшают прочностные свойства материала.

Цель данной работы – оценить, каким образом добавки оксидов кремния и алюминия влияют на структуру и свойства нанопорошковой системы $\text{YSZ-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и керамики на ее основе. Выбор добавки SiO_2 обусловлен необходимостью получения ортосиликата циркония (цирксона ZrSiO_4) в качестве гибридного включения в керамической структуре. Для повышения твердости материала в качестве третьей легирующей добавки был выбран оксид алюминия, поскольку керамика на его основе обладает более высокой твердостью по сравнению с ZrO_2 .

1. Материалы и методы исследования

Исследовали нанопорошки тетрагонального диоксида циркония, стабилизированные оксидом иттрия ($\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$), дополнительно легированные оксидом кремния с концентрацией 3, 5, 7, 9 wt% и оксида алюминия с концентрацией 2 wt% (YSZnSi_2Al , $n = 3, 5, 7, 9 \text{ wt\%}$), а также изучали керамику на их основе. Синтез исследуемых нанопорошков осуществляли методом обратного химического осаждения из растворов солей хлорида циркония, нитрата иттрия, кремнефтористоводородной кислоты и

хлорида алюминия при комнатной температуре с последующей кристаллизацией материалов при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 2 h.

Керамику из указанных порошков получали путем формования в стальных пресс-формах с последующим уплотнением в условиях высокого гидростатического давления $P = 400$ МПа и дальнейшим спеканием на воздухе при $T = 1500^\circ\text{C}$ в течение 1 h.

Структуру образцов изучали методом рентгеновской дифракции на установке ДРОН-3 с CuK_α -излучением. Плотность ρ и пористость ε определяли методом гидростатического взвешивания. Значение нормального модуля упругости (модуля Юнга E) измеряли методом составного пьезоэлектрического вибратора с резонансной частотой ~ 91 kHz по технологии, описанной в [3,8]. Твердость по Виккерсу HV исследовали на твердомере ТП-7Р-1 с нагрузкой 30 kgf. Предел прочности σ экспериментальных образцов керамики измеряли на установке Tinius Olsen H50KT методом 4-точечного изгиба. Исследование структуры поверхности образцов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6510LV. Погрешность измерений определяли методом стандартного отклонения.

Для получения достоверных экспериментальных данных все измерения проводили на 5 образцах каждой концентрации.

2. Результаты исследования

2.1. Рентгеновские исследования порошков и керамики

Фазовый состав и размеры ОКР исследованной нанопорошковой системы представлены в табл. 1. Как видим, все составы однофазные и включают 100% $t\text{-ZrO}_2$. При дополнительном легировании оксидом алюминия в порошках наблюдается уменьшение размеров ОКР до 26 nm ($\sim 20\%$). В работе [21] авторы показали, что катионы Al^{3+} на этапе синтеза сырья растворяются в решетке ZrO_2 , тем самым препятствуя его кристаллизации из аморфного состояния.

Таблица 1

Фазовый состав и размеры ОКР нанопорошковой системы
 $\text{YSZ-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Химический состав	Фазовый состав, %	D_t , nm
YSZ	100 $t\text{-ZrO}_2$	31.5
YSZ3Si2Al	100 $t\text{-ZrO}_2$ (s.s)	26
YSZ5Si2Al		
YSZ7Si2Al		
YSZ9Si2Al		

Примечание: t – тетрагональный диоксид циркония, D_t – размер ОКР тетрагональной фазы, s.s – твердый раствор.

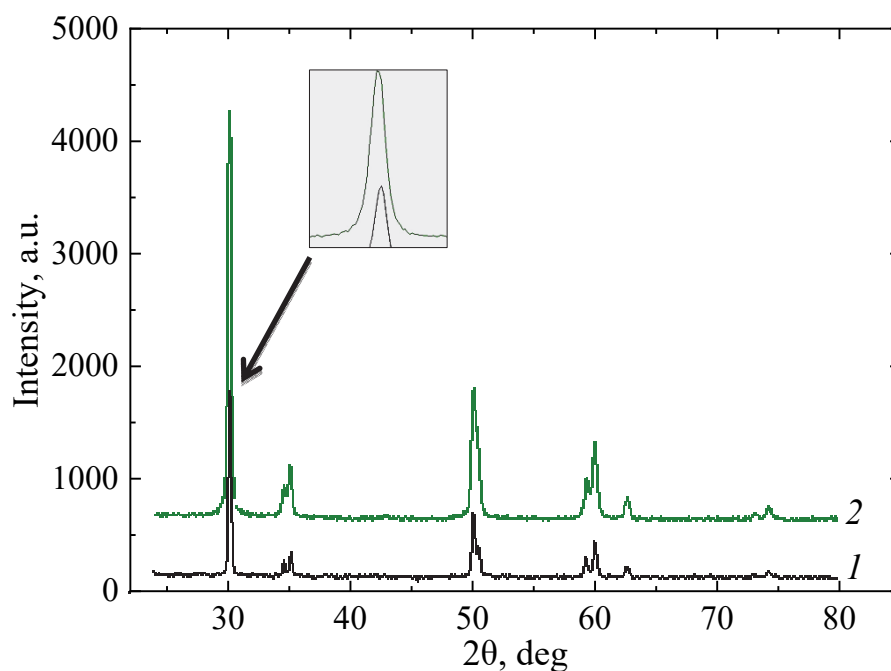


Рис. 1. Дифрактограммы исследованной порошковой системы $\text{YSZ-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 – YSZ9Si2Al , 2 – YSZ

Типичные дифрактограммы исследованных порошков состава YSZ и YSZ9Si2Al , отожженных при температуре 1000°C , приведены на рис. 1. Все легирующие примеси создают твердый раствор с диоксидом циркония. Подтверждением этого факта является смещение дифракционных пиков в область больших углов при легировании исходных порошков. Такое смещение указывает на уменьшение параметров решетки ZrO_2 , что находится в соответствии с правилом Вегарда, поскольку ионный радиус $\text{Si}^{4+} = 0.39 \text{ \AA}$, $\text{Al}^{3+} = 0.57 \text{ \AA}$, $\text{Zr}^{4+} = 0.82 \text{ \AA}$.

Фазовый состав керамики, полученной путем компактирования порошков состава $\text{YSZ-SO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в условиях высокого гидростатического давления и спекания на воздухе при $T = 1500^\circ\text{C}$, приведен в табл. 2.

Таблица 2

Фазовый состав керамики $\text{YSZ-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Химический состав	Фазовый состав, %
YSZ	100 $t\text{-ZrO}_2$
YSZ3Si2Al	$96.5t + 1.5m + 2\text{ZrSiO}_4$
YSZ5Si2Al	$92.5t + 1.5m + 6\text{ZrSiO}_4$
YSZ7Si2Al	$92t + m + 7\text{ZrSiO}_4$
YSZ9Si2Al	$91.5t + m + 7.5\text{ZrSiO}_4$

Примечание: m – моноклинная модификация ZrO_2 .

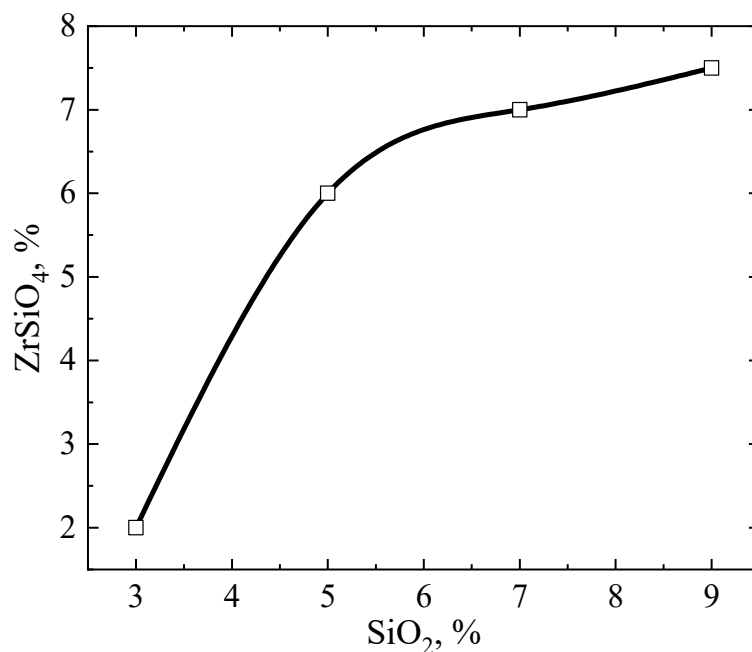


Рис. 2. Зависимость количества ортосиликата циркония в керамике от концентрации оксида кремния

Во всех исследованных керамиках наблюдалось образование ортосиликата циркония (циркона). Его количество росло с увеличением концентрации SiO_2 в образцах (рис. 2). Дифрактограммы циркона, полученного при температуре 1500°C , а также трехфазной керамической системы $\text{YSZ-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 3.

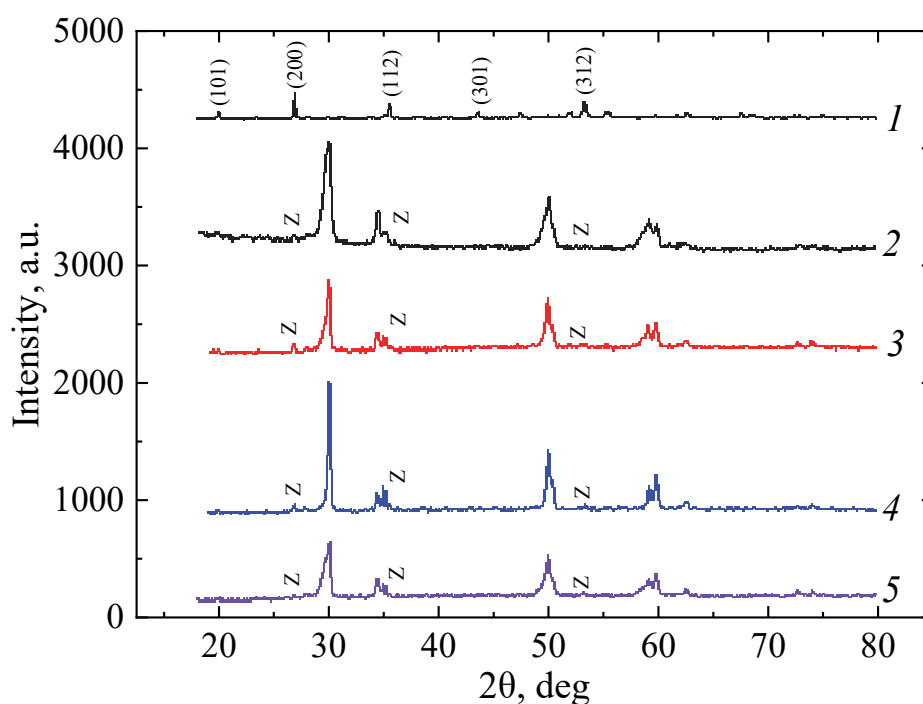
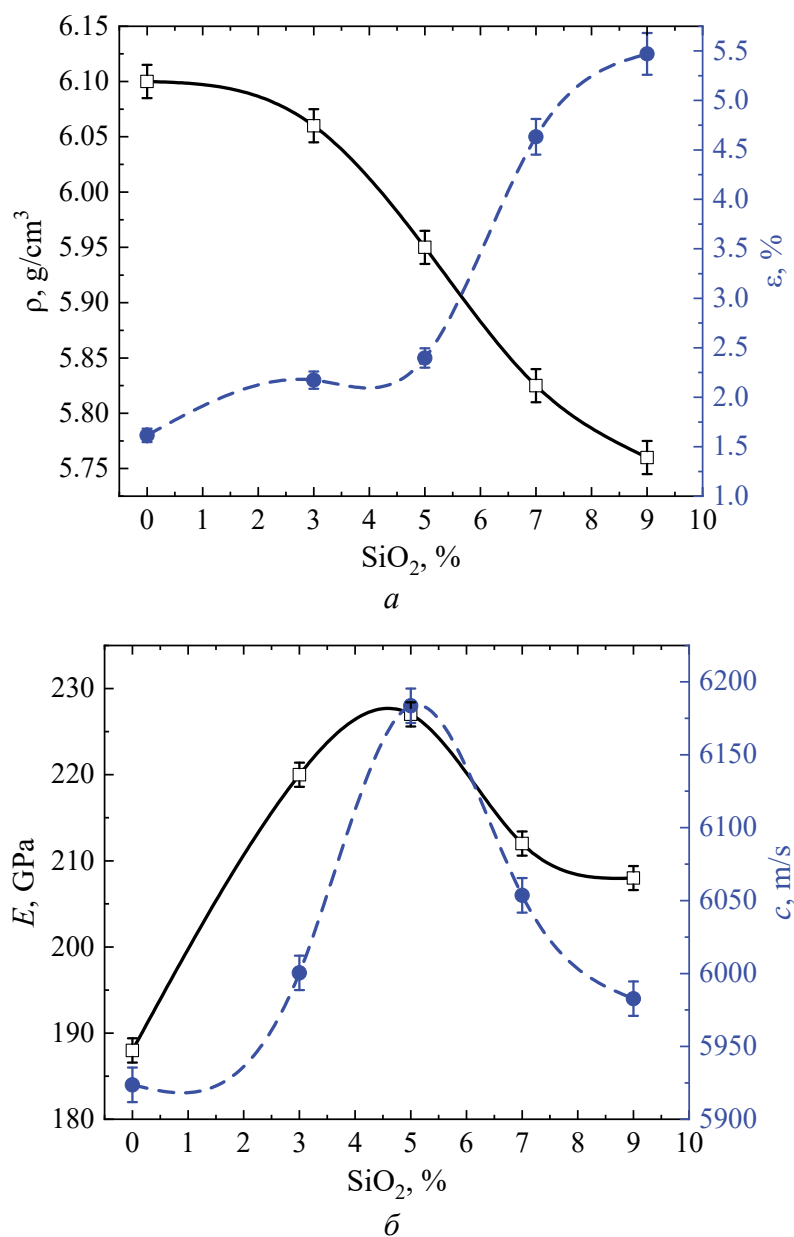


Рис. 3. Дифрактограммы исследованной керамической системы $\text{YSZ-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 – ZrSiO_4 , 2 – YSZ3Si2Al , 3 – YSZ5Si2Al , 4 – YSZ7Si2Al , 5 – YSZ9Si2Al

2.2. Физико-механические свойства керамики

Результаты исследования физико-механических характеристик керамической системы $\text{YSZ} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 4. Как видим, плотность образцов уменьшается с повышением концентрации SiO_2 , особенно для образцов, легированных 7 и 9 wt% SiO_2 . Это связано с увеличенным количеством циркона, плотность которого составляет 4.7 g/cm^3 , что примерно на 25% ниже плотности $t\text{-ZrO}_2$. Твердость, прочность и модуль упругости в зависимости от концентрации SiO_2 показывают максимальные значения для образцов с 5 wt% SiO_2 в их составе: $E = 228 \text{ GPa}$, $\text{HV} = 1273$, $\sigma = 882 \text{ MPa}$.



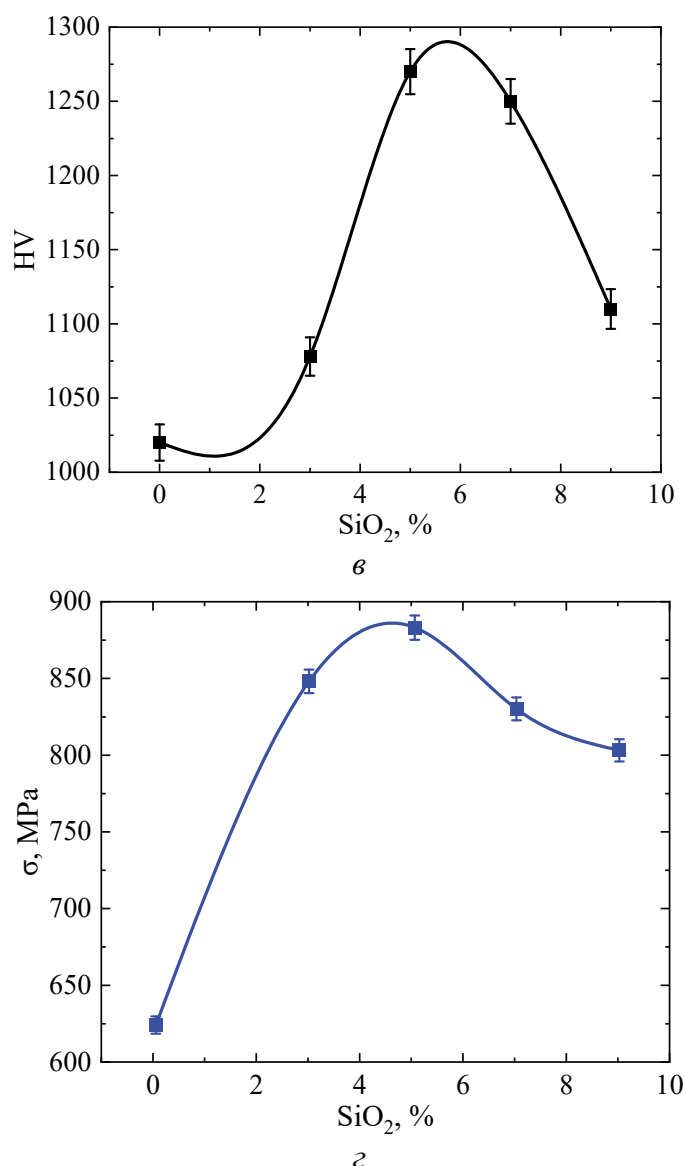
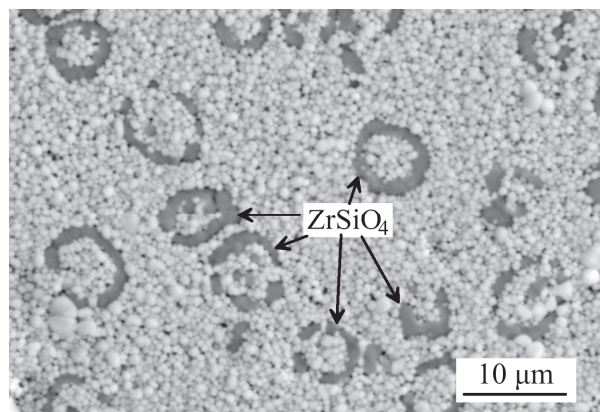


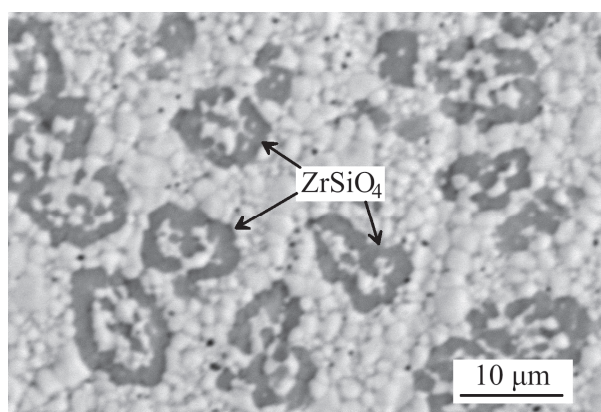
Рис. 4. Физико-механические свойства исследованной керамики: *а* – плотность ρ и пористость ε ; *б* – модуль Юнга E и скорость звука c ; *в* – твердость по Виккерсу HV; *г* – прочность σ

2.3. Структура исследуемой керамики

Микроструктуры поверхности керамики составов YSZ5Si2Al и YSZ7Si2Al представлены на рис. 5. Сравнение изображений позволяет заключить, что снижение уровня механических свойств при повышении концентрации легирующей примеси свыше 5% (см. рис. 4) обусловлено изменениями микроструктуры образцов. В частности, при легировании керамики 7 wt% SiO₂ в образцах существенно увеличиваются размер зерен, количество и размер пор.



a



б

Рис. 5. Микрофотографии поверхности керамических образцов составов YSZ5Si2Al (*a*) и YSZ7Si2Al (*б*)

Средние размеры зерен в исследуемой керамике, найденные методом случайных секущих, приведены в табл. 3. Как видим, наименьший средний размер зерен (749 nm) имеет керамика, в составе которой содержится 5% SiO₂. Максимальный размер зерна (1146 nm) наблюдается при концентрации оксида кремния 9%. Повышение его концентрации приводит к росту размеров зерен, что позволяет заключить: увеличение доли циркона вследствие повышения концентрации SiO₂ влияет на кинетику процессов самоорганизации (коагуляционные процессы) в керамической системе при спекании, причем имеет место экстремальный характер концентрационной зависимости

Таблица 3

Размер зерен в исследуемой керамике

Керамика	Размер зерен, nm
YSZ3Si2Al	805
YSZ5Si2Al	749
YSZ7Si2Al	1088
YSZ9Si2Al	1146

3. Обсуждение результатов

Исследованные в работе зависимости физико-механических характеристик от концентрации легирующей примеси имеют вид немонотонных кривых с максимумом при концентрации оксида кремния равной 5%, что соответствует содержанию ортосиликата циркония на уровне 6%. При данной концентрации легирующей примеси отмечается существенный прирост физико-механических свойств и максимальные значения исследованных характеристик составляют: $\sigma = 882$ МПа, $E = 228$ ГПа, $HV = 1273$. Однако с ростом концентрации легирующей примеси и, как следствие, с увеличением количества ортосиликата циркония в керамической матрице отмечаются снижение плотности и рост пористости. Снижение значения плотности обусловлено увеличением концентрации менее плотного включения в структуре материала – для матрицы из тетрагонального диоксида циркония $\rho = 6.1$ г/см³, для циркона $\rho = 4.7$ г/см³. Рост пористости в исследованных образцах связан с образованием циркона, поскольку в местах контакта разноплотных материалов происходит сегрегация пор.

Увеличение пористости в материале также коррелирует с зависимостью скорости звука в керамике от содержания оксида кремния (рис. 4). Согласно этому рисунку, начиная с 5 wt% SiO₂ наблюдается снижение скорости распространения механической волны, обусловленное увеличением дефектов (в нашем случае – пор), на которых она рассеивается.

Немонотонные зависимости физических свойств свидетельствуют о протекании при формировании гибридной системы YSZ–ZrSiO₄, как минимум, двух разнонаправленных структурообразовательных процессов, формами проявления которых являются, с одной стороны, упрочнение (эффект армирования) цирконом структуры керамики (при концентрации SiO₂ до 5%), а с другой – увеличение пористости (количества и объема пор).

Армирующий эффект в керамике обусловлен тем, что матрица *t*-ZrO₂ и включение ZrSiO₄ имеют схожий тип решетки (обе тетрагональные, объемно-центрированные) и удельные объемы, отличающиеся друг от друга более чем на 29%. Можно утверждать, что колонии циркона создают вокруг себя довольно сильные поля упругих напряжений, которые вносят существенный вклад в упрочнение керамики при концентрации SiO₂ менее чем 5%. Однако при увеличении концентрации SiO₂ более 5% интенсификация, вызванная упрочнением от упругих напряжений, сменяется негативным эффектом структурного разупрочнения в результате появления и роста пор.

Таким образом, в керамике на основе YSZ вследствие формирования гибридной компоненты в виде циркона при понижении плотности и повышении пористости в структуре происходит увеличение основных физико-механических характеристик – твердости, прочности, модуля нормальной упругости и скорости звука. В силу того, что порообразование – процесс, ограничивающий дальнейшее уплотнение структуры, для снятия этого ограничения необходимо повысить порог активации порообразования путем оптими-

зации химического состава или за счет введения в лигатуру дополнительного компонента.

Выводы

1. Установлено образование гибридных компонент в керамике на основе диоксида циркония при ее дополнительном легировании оксидами кремния и алюминия в виде ортосиликата циркония, количество которого растет с увеличением концентрации SiO_2 .

2. Образование ортосиликата циркония в матрице из ZrO_2 приводит к существенному повышению физико-механических свойств, несмотря на рост значения пористости в материале.

3. Упрочнение керамики обусловлено формированием полей упругих напряжений, вносимых частично когерентными включениями ZrSiO_4 в матрице из диоксида циркония.

1. М.В. Лакуста, И.А. Даниленко, Т.Е. Константинова, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, ФТВД **26**, № 1–2, 68 (2016).
2. Ф.И. Глазунов, Г.К. Волкова, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.А. Глазунова, ФТВД **24**, № 3–4, 100 (2014).
3. И.К. Носолев, В.В. Токий, Г.К. Волкова, И.А. Даниленко, Т.Е. Константинова, В.А. Фомченко, ФТВД **17**, № 2, 32 (2007).
4. Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, О.А. Горбань, ФТВД **24**, № 2, 67 (2014).
5. В.В. Милявский, Ф.А. Акопов, Г.Е. Вальяно, Е.С. Лукин, Н.А. Попова, Т.И. Бородин, А.В. Валуйев, С.Ю. Ананьев, Л.Б. Боровкова, В.С. Зиборова, ФТВД **23**, № 2, 68 (2013).
6. W. Kai, Z. Meng, R. Xiaorui, P. Wei, Ceram. Int. **45**, 17376 (2019).
7. R. Xiaorui, P. Wei, Acta Mater. **69**, 397 (2014).
8. Д.Р. Беличко, И.К. Носолев, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова, ФТВД **27**, № 2, 118 (2017).
9. D.L. Trejo-Arroyo, M.J. Zárate, O.J. Alvarado, M.E. Contreras-Garcia, M. Boldrick, J. Muñoz-Saldaña, J. Eur. Ceram. Soc. **33**, 1907 (2013).
10. М.В. Лакуста, И.А. Даниленко, Т.Е. Константинова, Г.К. Волкова, И.К. Носолев, В.А. Глазунова, ФТВД **26**, № 3–4, 20 (2016).
11. D. Sanchita, J.W. Drazin, Y. Wang, J.A. Valdez, T.G. Holesinger, B.P. Uberuaga, R.H.R. Castro, Sci. Rep. **5**, 7746 (2015).
12. E. Zarkadoulas, R. Devanathan, W.J. Weber, M.A. Seaton, I.T. Todorov, K. Nordlund, M.T. Dove, K. Trachenko, J. Appl. Phys. **115**, 1063 (2014).
13. M.A. Lourenço, G.G. Cunto, F.M. Figueiredo, J.R. Frade, Mater. Chem. Phys. **126**, 262 (2011).
14. F. Zhanga, B. Spiesd, J. Vleugels, H. Reverona, C. Wesemann, W. Müller, B. Meerbeek, J. Chevalier, Dent. Mater. **35**, 1776 (2018).
15. J. Klimke, M. Trunec, A. Krell, J. Am. Ceram. Soc. **94**, 1850 (2011).
16. N. Juntavee, S. Attashu, J. Clin. Exp. Dent. **10**, 794 (2018).
17. D. Apurv, K. Byung-Nam, J. Klimke, J. Vleugels, J. Eur. Ceram. Soc. **39**, 1428 (2019).

18. A. Khaskhoussi, L. Calabrese, J. Bouaziz, E. Proverbio, Mater. Chem. Phys. **243**, 122586 (2020).
19. D.R. Belichko, T.E. Konstantinova, A.V. Maletsky, G.K. Volkova, A.S. Doroshkevich, M.V. Lakusta, M. Kulik, A.A. Tatarinova, D. Mardare, C. Mita, N. Cornei, Ceram. Int. **47**, 3142 (2021).
20. M. Mirzayev, B. Abdurakhimov, E. Demir, A.A. Donkov, E. Popov, M. Tashmetov, I. Genov, T. Thabethe, K. Siemek, K. Krezhov, F. Mamedov, D. Mirzayeva, M. Bulavin, V. Turchenko, T.X. Thang, Z. Abdurakhmonov, P. Horodek, Physica B Condens. Matter **611**, 1016 (2021).
21. Д.Р. Беличко, Т.Е. Константинова, Г.К. Волкова, И.К. Носолев, А.В. Малецкий, В.В. Бурховецкий, ФТВД **29**, № 4, 108 (2019).

D.R. Belichko, G.K. Volkova, T.Ye. Konstantinova, A.V. Maletskii

EFFECT OF ZIRCONIA-BASED CERAMICS DOPING BY SILICON OXIDE AND ALUMINUM OXIDE

The effect of silicon oxide and aluminum oxide on structure formation in zirconia-based ceramics stabilized by yttrium has been studied. By application of the methods of X-ray diffraction, inner friction, 4-point bending and electron microscopy, it has been demonstrated that nanopowder system $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 + n \text{ wt}\% \text{SiO}_2 + 2 \text{ wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ is characterized by reduction of coherent scattering region (CSR) size down to 26 nm. It is found that formation of a new phase in the form of zirconium orthosilicate occurs in the ceramics based on these powders that results in a substantial increase in physical and mechanical characteristics.

Keywords: zirconia, nanopowders, ceramics, structure, properties

Fig. 1. Diffractograms of the tested powder system YSZ–SiO₂–Al₂O₃: 1 – YSZ9Si2Al, 2 – YSZ

Fig. 2. Silicon oxide concentration dependence of the content of zirconium orthosilicate

Fig. 3. Diffractograms of the tested ceramic system YSZ–SiO₂–Al₂O₃: 1 – ZrSiO₄, 2 – YSZ3Si2Al, 3 – YSZ5Si2Al, 4 – YSZ7Si2Al, 5 – YSZ9Si2Al

Fig. 4. Physical and mechanical characteristics of the tested ceramics: ρ – density ρ and porosity ε ; E – Young modulus E and sound velocity c ; HV – Vickers hardness HV ; σ – strength σ

Fig. 5. Microphotographs of the surface of ceramic samples of YSZ5Si2Al (a) and YSZ7Si2Al (b)

PACS: 61.50.Ah, 73.50.-h

Ю.М. Николаенко, В.Г. Бутко, А.А. Гусев, Н.Б. Эфрос

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$

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

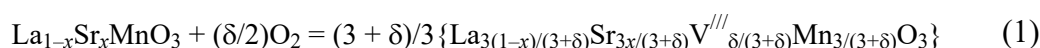
Статья поступила в редакцию 26 мая 2023 года

На основании оригинальных и литературных данных изучены энергетические характеристики образования точечных дефектов в легированном манганите $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$. Представлены результаты неэмпирических расчетов энергии формирования кислородных и металлических вакансий в кристалле из первых принципов методом функционала плотности в приближении $\text{LDA} + U$. Установлено, что при переходе от кислород-дефицитного состояния кристалла к кислород-избыточному существует энергетический барьер, обусловленный включением механизма формирования катион-дефицитных кристаллических ячеек, более затратного, чем процесс заполнения кислородных вакансий диффузионным путем. Это, в частности, объясняет природу установленного ранее эффекта «стабилизации» кислородного содержания (КС) в пленках $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$. Оценена возможность существования необычного дефекта в виде замещения атома лантана атомом кислорода.

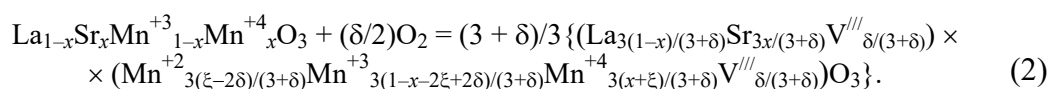
Ключевые слова: легированные манганиты, кислородный индекс, вакансия кислорода, вакансия лантана, энергия формирования дефекта, метод $\text{LDA} + U$, эффект «стабилизации» кислородного содержания

Как было установлено нами ранее, в тонких пленках на основе легированного манганита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ на подложках NdGaO_3 проявляется так называемый эффект «стабилизации» кислородного содержания $\text{КС} = 3$ при оптимальных условиях термообработки пленочной структуры в кислородсодержащей газовой среде, в частности на воздухе [1–3]. Установленная закономерность крайне полезна для решения практических задач, например для обеспечения стехиометрического КС в материале пленки или для подстройки ее электрических и магнитных характеристик, оптимальных с точки зрения конкретных технических применений. Основная технологическая задача заключается в том, чтобы в процессе термообработки кислород-дефицитной пленки в условиях относительно высокого парциального давления кислорода произошло заполнение кислородных вакансий без образования дополнительных дефектных кристаллических ячеек. Дело в том, что формирование кислород-избыточного состояния в пленках легированного манганита сопровождается генерацией дополнительных структурных дефектов, причем процесс этот практически необратим.

Легированные манганиты характеризуются перовскитоподобной кристаллической структурой с плотной упаковкой, не допускающей образования междоузельных атомов. В соответствии с наиболее популярной в настоящее время физической моделью Шоттки–Вагнера возможны только точечные дефекты в виде анионных и катионных вакансий. Поэтому процесс образования избыточного КС в кристалле со стехиометрическим составом по кислороду происходит без сохранения объема путем формирования дополнительных кристаллических ячеек за счет обеднения катионами нескольких полнокомплектных. В результате получается кристалл увеличенного объема с недостатком катионов. Формально в рамках квазихимического подхода механизм дефектообразования описывается следующим образом [4–6]:



или с учетом различной степени ионизации атомов Mn:



Здесь параметр ξ характеризует количественное соотношение между ионами Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} .

Далее следует предположить, что образование избыточного КС является не только более сложным многошаговым процессом, но и энергетически значительно более затратным, чем заполнение вакансий в кислород-дефицитном состоянии кристалла. Это предположение должно объяснить наблюдаемый эффект «стабилизации» КС = 3 в пленках $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$. Наличие энергетического барьера (порога) при переходе от стехиометрического к кислород-избыточному составу пленок на основе легированных манганитов является практически важным, но в то же время природа эффекта остается недостаточно изученной.

В настоящей работе приведены результаты исследований энергетических характеристик актуальных точечных дефектов численным методом функционала плотности в приближении LDA + U (Local Density Approximation), где U – параметр Хаббарда, обеспечивающий учет у атомов Mn оболочек с локализованными и сильно взаимодействующими d -электронами. Данное приближение довольно успешно используется для расчетов зонной структуры чистого манганита [7,8].

Электронное строение указанных соединений рассчитывали в рамках теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн [9], программный пакет VASP (Vienna *ab initio* simulation package). Для обменно-корреляционного потенциала использовали обобщенное градиентное приближение в виде, предложенном в работе [10]. В качестве псевдопотенциалов применяли стандартные псевдопотенциалы VASP. При интегрировании по зоне Бриллюэна в расчетах выбирали набор k точек $4 \times 4 \times 4$, а энергию обрезания принимали равной $E_{\text{cut}} = 300$ eV. В результате проведения самосогласованных расчетов находили оптимизированные позиции всех атомов и полную энергию системы. В процессе оптимизации выполняли тре-

бование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше, чем $0.1 \text{ eV}/\text{\AA}$. Как описано в работе [11], были проведены соответствующие процедуры и получена величина параметра $U = 4 \text{ eV}$.

Кристаллическая структура $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (LSMO) при $x > 0.175$ является ромбоэдрической. Чтобы верно смоделировать подобные структуры и провести неэмпирические расчеты с нужным составом x необходимо выбрать увеличенные элементарные ячейки. Так, для расчета электронных характеристик легированного манганита $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.21}\text{MnO}_3$ мы использовали учетверенную ромбоэдрическую ячейку, которая сводится к гексагональной с параметрами: $a = b = 11.012 \text{ \AA}$, $c = 13.3291 \text{ \AA}$. Отметим, что выбранные параметры увеличенной ячейки согласуются со значениями, известными из экспериментальных данных [12]. Общий вид исследуемой гексагональной ячейки, содержащей 120 атомов $\text{La}_{19}\text{Sr}_5\text{Mn}_{24}\text{O}_{72}$, приведен на рис. 1.

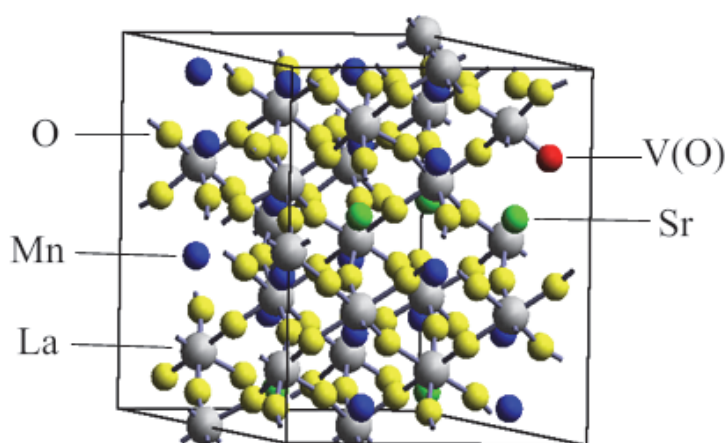


Рис. 1. Общий вид учетверенной элементарной ячейки $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.21}\text{MnO}_{2.96}$

Расчеты характеристик были проведены как для полнокompлектной структуры, так и для трех дефектных: а) с вакансией кислорода – $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.21}\text{MnO}_{2.96}$; б) с вакансией лантана – $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.21}\text{MnO}_3$; в) с замещением атома лантана на кислород в одной позиции – $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.21}\text{MnO}_{3.04}$.

Вычисление энергии формирования дефекта $E_f(j, q)$ в рамках этого метода осуществляли в соответствии со следующим выражением [8]:

$$E_f(j, q) = E_{\text{Defectiv}} - E_{\text{bulk}} + n_j \mu_j + q(E_v + \Delta E_f). \quad (3)$$

Здесь первые два члена представляют собой полную энергию кристалла соответственно в дефектной E_{Defectiv} и бездефектной E_{bulk} системах. Третий член учитывает химический потенциал дефекта в виде вакансии атома кислорода или металла (n_j – количество дефектов), четвертый – учитывает зарядовое состояние дефекта.

С точки зрения абсолютных значений члены E_{Defectiv} и E_{bulk} характеризуются относительно большой величиной ($\sim 10^3 \text{ eV}$), причем их разность по величине на 2 порядка меньше. Поэтому расчетная точность должна быть высокой. Третий и четвертый члены выражения (3) по величине составляют

единицы электронвольт, но важны для получения численного значения $E_f(j, q)$.

На рис. 2 приведены результаты исследований энергетических характеристик формирования точечных дефектов. Незаполненными кружками показана разность расчетных значений полной энергии совершенного кристалла и кристалла, содержащего дефекты в виде вакансий кислорода $V(O)$ или лантана $V(La)$. Значения получены без учета двух последних членов в выражении (3). Следует отметить, поскольку расчеты ввиду технических ограничений выполнены для кристалла с относительно небольшим (120) количеством атомов, введение одной кислородной вакансии в пересчете на формульную единицу соответствует значительному изменению кислородного индекса ($\delta = -0.0416$). В случае избыточного КС, обусловленного наличием вакансий катиона La, значение индекса δ рассчитано по правилам квазихимического подхода в соответствии с уравнением (1).

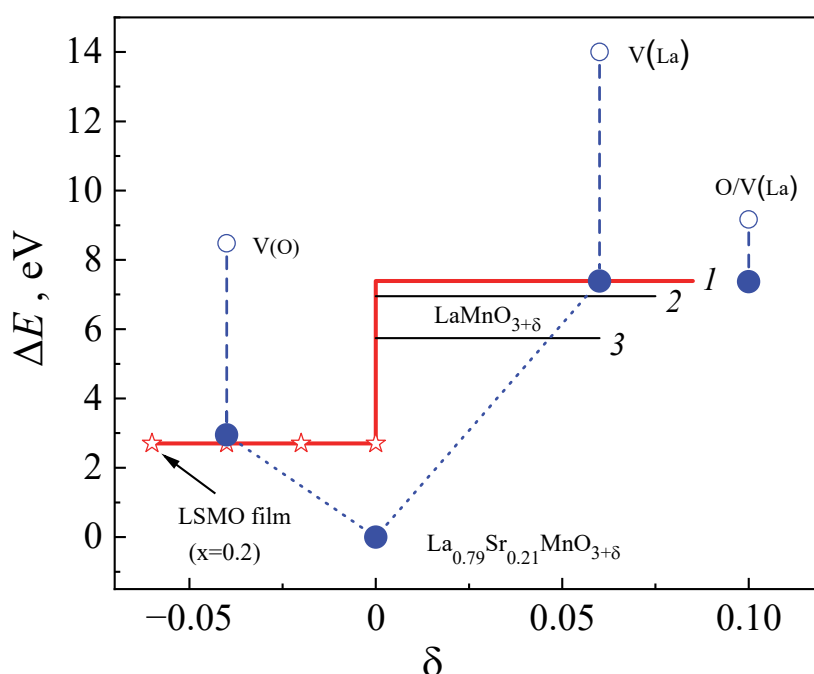


Рис. 2. Энергетические характеристики формирования точечных дефектов в $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$: \circ , \bullet — значения энергии формирования вакансий, рассчитанные соответственно с учетом и без учета двух последних членов в выражении (3); \star — экспериментальные данные по энергии активации атомов O в кислород-дефицитных пленках $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+\delta}$ [13]; линия 1 — расчетное значение энергии формирования вакансии La в учетверенной ячейке $La_{0.79}Sr_{0.21}MnO_3$; линии 2 и 3 — значения энергии формирования вакансий соответственно La и Mn в чистом манганите [8]

Как видно из рис. 2, энергия формирования вакансии лантана ($\Delta E = 14.0025$ эВ) почти в 2 раза превышает соответствующее значение для вакансии кислорода ($\Delta E = 8.4762$ эВ). Это демонстрирует ожидаемую тенденцию в отношении наличия энергетического порога при переходе кри-

сталла в кислород-избыточное состояние. Учет в расчетах последующих членов выражения (3) существенно понижает величину ΔE : для вакансии кислорода – 2.95 eV, для вакансии лантана – 7.68 eV.

В отношении энергетических характеристик вакансий кислорода в области кислород-дефицитного состояния пленок легированного манганита полезная информация ранее была получена из экспериментов по диффузии атомов кислорода [13,14]. По результатам численного моделирования временных зависимостей вариации КС в кислород-дефицитных LSMO-пленках энергия активации атомов кислорода была оценена величинами 2.7 eV (при $x = 0.2$) и 3.21 eV (при $x = 0.3$). С учетом этих данных значение $\Delta E = 2.95$ eV для LSMO при $x = 0.21$ можно считать вполне приемлемым.

Таким образом, на основе полученных данных можно сделать вывод о том, что при переходе от кислород-дефицитного к кислород-избыточному состоянию в точке $\delta = 0$ существует энергетический порог, связанный со сменой физического механизма формирования дефектов от менее к более энергетически затратному. Этот факт отражен на рис. 2: линия 1 указывает энергию порога для легированного манганита ($x = 0.21$); линии 2, 3 соответствуют значениям энергии формирования вакансий лантана и вакансий марганца в чистом манганите. В качестве опорных данных по энергии формирования вакансий металлических атомов взяты расчетные значения для чистого манганита из работы [8], соответствующие зарядовому состоянию дефектов $q = 0$.

Значения $E_f(j, q)$ в связи с возможным уточнением поправки на зарядовое состояние вакансий могут несколько измениться, но на качественном уровне картина на рис. 2 наглядно демонстрирует природу энергетического барьера, который порождает эффект «стабилизации» КС = 3 в пленках $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$.

В заключение отметим еще один интересный факт, который в моделях дефектообразования обычно не рассматривается. Если поместить атом кислорода на позицию вакансии лантана, то энергии формирования двух видов дефектов (вакансии лантана с атомом кислорода и без него) оказываются близкими между собой (см. рис. 2). Это, в частности, может означать, что диффузионный процесс атомов кислорода во время термообработки может происходить без значительных энергетических затрат, в том числе по вакансиям лантана. Иными словами, дефекты такого типа не разрушают кристаллическую ячейку и в принципе возможны, но пока неясно, как они отражаются на макроскопических характеристиках легированных манганитов.

1. Ю.М. Николаенко, Н.Б. Эфрос, Материалы VI Международной научной конференции «Донецкие чтения 2021: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности» (Донецк, 26–27 октября 2021 г.). Том 2: Физические и технические науки, С.В. Беспалова (ред.), Изд-во ДонНУ, Донецк (2021), с. 97.
2. Ю.М. Николаенко, Н.Б. Эфрос, А.С. Корнеевец, Д.О. Федюк, И.Ю. Решидова, ФТВД 31, № 4, 101 (2021).

3. Ю.М. Николаенко, Н.Б. Эфрос, Д.О. Федюк, И.Ю. Решидова, ФТТ **64**, 794 (2022).
4. J.A.M. van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, J. Solid State Chem. **110**, 109 (1994).
5. K. Nakamura, M. Xu, M. Kläser, G. Linker, J. Solid State Chem. **156**, 143 (2001).
6. А.Ю. Зуев, Дефекты и свойства перспективных оксидных материалов, Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург (2008).
7. В.М. Топилин, Журн. структ. химии **48**, 217 (2007).
8. E. Olsson, X. Apricio-Angles, N.H. de Leeuw, J. Chem. Phys. **145**, 014703 (2006).
9. G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. **B48**, 13115 (1993).
10. J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
11. M. Cococcioni, S. de Gironcoli, Phys. Rev. **B71**, 035105 (2005).
12. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
13. Ю.М. Николаенко, Н.Б. Эфрос, А.Н. Артемов, ЖТФ **91**, 1957 (2021).
14. Yu.M. Nikolaenko, A.N. Artemov, Yu.V. Medvedev, N.B. Efros, I.V. Zhikharev, I.Yu. Reshidova, A.A. Tikhii, S.V. Kara-Murza, J. Phys. D **49**, 375302 (2016).

Yu.M. Nikolaenko, V.G. Butko, A.A. Gusev, N.B. Efros

ENERGY ASPECT OF DEFECT FORMATION IN THIN FILMS OF $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$

Based on original and published data, the energy characteristics of the formation of point defects in doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ manganite are studied. The results of *ab initio* calculations of the formation energy of oxygen and metal vacancies in a crystal by the LDA + *U* method are presented. It has been established that in the course of the transition from the oxygen-deficient state of a crystal to the oxygen-excessive one, there exists an energy threshold determined by the inclusion of a more energy expensive mechanism for the formation of cation-deficient crystal cells than the process of filling oxygen vacancies by diffusion. This fact explains the nature of the previously established effect of «stabilization» of the oxygen content (OC) in the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ films, in particular. The possibility of the existence of an unusual defect in the form of substitution of a lanthanum by oxygen atom is estimated.

Keywords: doped manganites, oxygen index, oxygen vacancy, lanthanum vacancy, defect formation energy, LDA + *U* method, oxygen content «stabilization» effect

Fig. 1. General view of the quadruple unit cell of $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.21}\text{MnO}_{2.96}$

Fig. 2. Energy characteristics of the formation of point defects in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$: \circ , \bullet – the values of the vacancy formation energy calculated with and without taking into account the last two terms in expression (3), respectively; \star – experimental data on the activation energy of oxygen atoms in the oxygen-deficient $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ films [13]; line 1 – calculated value of the formation energy of lanthanum vacancies in the $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.21}\text{MnO}_3$ quadruple cell; lines 2 and 3 – the values of formation energy of lanthanum and manganese vacancies, respectively, in pure manganite [8]

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

В.Ф. Дроботько¹, Л.П. Мясникова², А.П. Борзенко¹, В.А. Марихин²,
Ю.М. Бойко², В.М. Ткаченко¹, И.М. Макмак¹, Н.Е. Письменова¹,
Е.И. Радованова², С.А. Терехов¹

ДВУХЭТАПНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ЛЕНТ СВМПЭ ПУТЕМ ТВЕРДОФАЗНОГО ФОРМОВАНИЯ

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

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

Статья поступила в редакцию 10 февраля 2023 года

Исследованы прямоугольные пластины, изготовленные из компактированного реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) под давлением 100 МПа в течение 30 min при температуре $T = 145^\circ\text{C}$ (выше их точек плавления). Образцы подвергнуты охлаждению по трем различным режимам, а затем – прокатке при $70\text{--}80^\circ\text{C}$ с максимальной степенью одноосной вытяжки $\lambda_{\text{roll}} = 5.2$. При воздействии на образцы только прокаткой достигнутые модуль упругости и предел прочности на разрыв составляют соответственно 3 GPa и 145 МПа. Показано, что при использовании на втором этапе обработки пластин процесса многофазовой высокотемпературной зонной ориентационной вытяжки образцы эффективно вытягиваются до общей степени $\lambda = 130$, и значения модуля упругости при растяжении и предела прочности на разрыв достигают соответственно 120 и 3.74 GPa.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, реакторные порошки, компактирование, синтезирование, модуль упругости, предел прочности, анализ зависимости напряжение–деформация

Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен, как известно, обладает некоторыми выдающимися физическими и механическими свойствами, такими как высокая ударная вязкость, стойкость к истиранию, самосмазывание и устойчивость к воздействию химических веществ. Из-за сетчатой надмолекулярной структуры, образованной переплетениями молекулярных цепей, СВМПЭ имеет очень высокую вязкость расплава, что ограничивает его производственную технологичность с помощью традиционных методов формования [1]. С целью уменьшения плотности реакторных порошков СВМПЭ были начаты работы в поисках «правильного» катализатора и реальных условий синтеза, при которых получается реакторный порошок, пригодный для монолитизации и последующего эффективного ориентационного упрочнения.

Первоначальная идея была сформулирована голландским ученым профессором Полом Смитом [2,3]. Он показал, что если проводить синтез при низкой температуре, то получается полимер с низкой плотностью молекулярных зацеплений, который потом можно растянуть до высоких значений ориентационного удлинения и получить ориентированную пленочную нить с механическими характеристиками, не уступающими гель-волокнам.

В дальнейшем эта методология получила значительное развитие в работе С. Растоги с сотрудниками [4], где использовались комплексы на основе металлов IV группы, содержащих лиганды бис(феноксииминового) типа (обычно обозначаемые в качестве катализаторов F1). Эти комплексы при активации подходящим сокатализатором (наиболее распространенным из которых является метилалюмоксан) могут давать полиолефины различной архитектуры в зависимости от выбранной пары металл/лиганд. В настоящее время именно на постметаллоценовых одnocентровых катализаторах F1 фирмой Teijin Aramid построено коммерческое производство прочных высокомодульных лент СВМПЭ (Endumax).

В лаборатории профессора А.Я. Валендо (ИФОХ НАНБ, г. Минск) насцентный реакторный полимеризат СВМПЭ получают суспензионной полимеризацией этилена на каталитической системе $Ti(AsAc)_2Cl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl - MgPh_2$ (здесь AsAc – ацетилацетонат, Ph – фенил) при давлении 0.05–0.3 МПа, температуре полимеризации 10–50°C, концентрации соединения Ti в пределах 0.015–0.03 г/л и мольных отношениях Al к Ti от 35:1 до 200:1 и магния к титану от 5:1 до 20:1. Изготовленные реакторные порошки хорошо спекаются и проходят ориентационную вытяжку [5].

Для получения высокопрочных высокомодульных ориентированных пленок и пленочных нитей профессор С.С. Иванчев (ИК им. Г.К. Борескова РАН) и профессор, член-корреспондент РАН А.Н. Озерин с сотрудниками (ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН) синтезировали реакторный порошок СВМПЭ с применением постметаллоценового самоиммобилизующегося катализатора полимеризации. В начале полимеризации этот порошок работает как гомогенный катализатор, а далее (вследствие молекулярного связывания катализатора с образующимся полимером) постепенно превращается в гетерогенный иммобилизованный катализатор, формирующий СВМПЭ по механизму «живой» полимеризации [1,6].

Было обнаружено, что реакторный порошок СВМПЭ малой плотности можно обрабатывать в твердом состоянии методами порошковой металлургии. Вначале порошок компактируют при высоком давлении и температуре ниже температуры плавления, затем компакт подвергается процессу двухэтапной вытяжки. На первом этапе вытяжки полиэтиленовые ленты получают экструзией в твердом состоянии: уплотненную полосу компакта зажимают между половинками медных, алюминиевых или полимерных заготовок высокой плотности и сборку подвергают совместной экструзии через коническую бронзовую фильеру.

На втором этапе экструдированные пленки длиной 20–40 мм растягивают в испытательной машине Instron 1321, снабженной камерой контроля температуры [7]. С помощью метода твердофазной соэкструзии полосы компактированного реакторного порошка СВМПЭ были вытянуты до ко-

коэффициента вытяжки 77 с соответствующим модулем упругости при растяжении усилием 100–107 GPa при 120–135°C [8]. Ограничением этого метода является сложность в изготовлении образцов больших размеров.

В настоящее время в двухэтапном процессе вытяжки СВМПЭ на первом этапе в основном используют вытяжку прокаткой в твердом состоянии при различных температурах валков.

Известно, что прокатка влияет на физические и механические свойства полимеров. Ее преимущества перед экструзией заключаются в масштабности и скорости. Опубликовано несколько исследований прокатки СВМПЭ, в которых вытяжку листов полиэтилена проводили при температуре валков $T_{\text{roll}} = 100\text{--}140^\circ\text{C}$. В листах, вытянутых валками, наблюдается ориентация оси c решетки к направлению прокатки и выравнивание оси (100) в плоскости листа [1].

В работе [9] реакторный порошок СВМПЭ был успешно подвергнут прокатке. На однородность прокатанных лент существенно влияли как температура прокатки, так и скорость вращения валков. Наибольшая эффективность процесса была обнаружена при температуре валков 124°C. Для получения высокой степени вытяжки прокатку многократно повторяли в одном и том же направлении с уменьшением ширины зазора между валками после каждого прохода. Эффективность прокатки, оцененная методом усадки, составляла 85%. Прокатанную полосу подвергали дополнительному второму шагу вытягивания – прокатанные пленки длиной 40 mm вытягивали в испытательной машине Instron 1321. Эта вторая вытяжка была выполнена при постоянной температуре 135°C и скорости деформации 200%/min. Для образца, приготовленного двухэтапной вытяжкой, максимальные модуль упругости и предел прочности на разрыв составили 81 и 1.3 GPa соответственно.

Полиэтилен, изготовленный из реакторных порошков, синтезированных на постметаллоценовых одноцентровых катализаторах F1, с уменьшенным количеством межмолекулярных зацеплений в порошинках, можно одноосно растягивать в твердом состоянии для получения высокоориентированных лент и пленок. Ориентация цепи в сочетании с уменьшенным числом ее концов обеспечивает высокие модуль упругости и предел прочности на растяжение вытянутых материалов. Для этой цели в работе [10] был использован двухэтапный процесс с начальным этапом прокатки и последующим этапом растяжения. Чтобы гарантировать сохранность характера межмолекулярных зацеплений образцы предварительно спекали в течение 25 min при температуре 125°C, т.е. ниже температуры плавления нацентного СВМПЭ (~ 141°C).

Прокатку образцов проводили между двумя валками при температуре 125°C и повторяли каждый раз с уменьшением зазора между ними до достижения требуемого значения коэффициента вытяжки, определенного как отношение между длинами образца после и до прокатки. По завершении выполненных друг за другом шагов такой вытяжки из прокатанных лент вырезали образцы длиной 100 mm и шириной 55 mm и маркировали их через каждые 5 mm. Далее эти образцы подвергали одноосной вытяжке с помощью тензометра Hounsfield, оборудованного окружной камерой, настро-

енной на температуру 125°C, на длину датчика 60 mm и скорость 60 mm/min. Вытяжку повторяли несколько раз до достижения требуемого значения коэффициента вытяжки, определенного как отношение между длинами растянутого и прокатанного образца.

Цель данной работы – создание современного метода двухэтапной вытяжки реакторных порошков СВМПЭ для получения высокопрочных пленочных лент. На первом этапе осуществляется многократная вытяжка валками при прокатке ленты, на втором – многоразовая высокотемпературная зонная ориентационная вытяжка. Многократная прокатка позволяет получить ленту с более высокой ориентацией и более низкой степенью кристалличности (по возможности, аморфное состояние) при температуре ниже температуры кристаллизации полимера. Деформационное упрочнение при высокотемпературной ориентационной вытяжке происходит без катастрофического изменения внутренней структуры частиц порошка ленты, которая не разорвется в процессе ориентирования прежде, чем достигнет предельно возможной степени вытяжки. Этот вопрос мало изучен, но имеет первостепенное значение для оптимизации процесса твердофазного формования.

1. Образцы и эксперимент

Исследования проводили на реакторном порошке СВМПЭ-5224, синтезированном в лабораторных условиях в Институте высокомолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург) путем суспензионной полимеризации в толуоле на одноцентровом металлоценовом катализаторе PS-1229 концентрации $3.996 \cdot 10^{-5}$ mol/L при температуре полимеризации $T_{\text{polym}} = 40^\circ\text{C}$. Молекулярная масса порошка $M_w = 3.1 \cdot 10^6$ g/mol, кристалличность составляет 74.4%, температура плавления $T_{\text{melt}} = 142.13^\circ\text{C}$, насыпная плотность $\rho_{\text{bulk}} = 0.051$ g/cm³. Обозначается порошок как IVA-7. Выбор этого порошка обоснован литературными данными о формировании его оптимальной структуры при твердотельной обработке [11].

1.1. Приготовление образцов

Компактирование порошков осуществляли в прямоугольной матрице размерами 9.03 × 11 × 49.92 mm при комнатной температуре под давлением 100 МПа в течение 15 min. Спекание проводили в той же пресс-форме при температуре 130°C под давлением 100 МПа в течение 30 min. Затем при этом давлении температуру матрицы повышали до 145°C (что на 3°C выше температуры плавления пленок СВМПЭ: $T_{\text{melt}} = 142^\circ\text{C}$) и выдерживали в течение 30 min. Далее под давлением температуру снижали до 130°C и охлаждали образец по одному из трех режимов: I – быстро вынимали из матрицы пресс-формы и охлаждали до комнатной температуры между двумя металлическими пластинами, II – оставляли остывать в матрице без давления, III – охлаждали в матрице под давлением 100 МПа.

Идея повышения температуры спекания полиэтилена выше T_{melt} при атмосферном давлении была направлена на увеличение скорости диффузии звеньев цепи на границах частиц порошка и тем самым на повышение прочности межчастичных границ, что не позволило бы образцу преждевременно разрушиться в процессе ориентационного упрочнения. При этом предполагалось, что спекание при 145°C под давлением 100 МПа не приведет к рекристаллизации исходной структуры, образовавшейся в процессе синтеза, и тем самым не ухудшит деформационно-механические свойства материала.

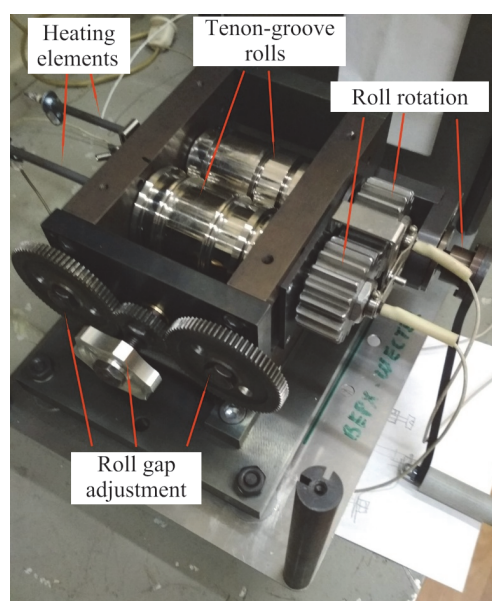
В работе [12] сделан вывод, что спекание реакторных порошков СВМПЭ под давлением 100 МПа при температуре выше температуры плавления и с применением трех режимов охлаждения не приводит к существенным изменениям в кристаллической структуре полимера и эти спеченные порошки могут использоваться как прекурсоры для ориентационного упрочнения материала. Однако дальнейшее исследование [13] показало, что некоторые условия охлаждения спеченных образцов все же влияют на их кристаллическую структуру. Так, например, в образце, медленно охлажденном в прессе без давления, соотношение пластин тонкой и толстой фракций сместилось в сторону более толстых пластин, а содержание пластин средней толщины удвоилось (режим II). Максимально достижимая прочность ориентированных нитей, полученных в режиме II, оказалась значительно выше (3.3 GPa), чем у полученных в режимах I и III (1.9 GPa), что, возможно, связано с более правильной складкой нанокристаллов в ламелях. Однако эти результаты получены для небольшого числа образцов, что пока не позволяет сделать однозначный вывод, который требует гораздо больше статистических данных. В связи с этим в настоящей работе мы используем образцы, приготовленные по методике более ранних исследований [12,13].

1.2. Конструкция валкового пресса

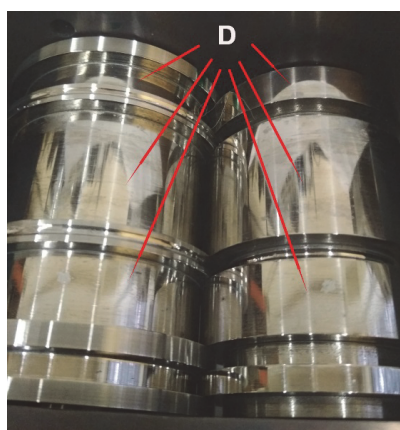
Для прокатки компактов реакторного порошка СВМПЭ-5224 в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина изготовлен валковый пресс специальной конструкции. Его основными элементами являются валки, выполненные в форме типа шип-паз [13,14] исходя из результатов плоскостной деформации при сжатии порошка в канальной пресс-форме (пресс-форме с отрытыми торцами) [15,16]. Процесс включает прокатку материала (порошка, компактов и др.) внутри канала, сформированного по окружности одного валка другим валком, имеющим толщину, соответствующую ширине канала в первом валке. Второй валок выполняет функцию пуансона, а стенки сторон канала на первом валке составляют боковые ограничения, как в пресс-форме канала.

Известно, что при холодном вытягивании кристаллических полимеров часто вблизи предела текучести наблюдается их внезапное отбеливание, которое является признаком кавитации. Последняя при пластической деформации значительно снижает прочность ориентируемых полимерных материалов [17]. Плоскостная деформация при сжатии в канальной пресс-форме (матрица, открытая с торцов) ориентирует полимеры с пределом

прочности намного выше, чем материалы, деформированные пуансонами прессы без матрицы (без каких-либо ограничений). В таком режиме деформации боковые ограничения, наложенные на материал во время его пресования, помогают предотвратить нежелательную кавитацию и изготовить материал с хорошо определенной и четкой текстурой [18] без образования шейки. Прокатка с боковыми ограничениями обладает преимуществами по сравнению с обычной прокаткой, при которой относительно слабые боковые ограничения возникают просто вследствие сил трения между материалом и валками, и, как результат, на краях тонких пленок часто образуются нежелательные изломы или трещины.



a



б

Рис. 1. Устройство для прокатки ленточных пленок СВМПЭ различной ширины при различных давлениях, сдвиговых деформациях и температурах (*a*). Стрелками D показаны рабочие поверхности валков (*б*)

Опытный образец валкового прессы показан на рис. 1. Он содержит пару нагреваемых валков, изготовленных из стали ШХ15 с последующей

объемной закалкой до твердости 43 HRC, с диаметром рабочих поверхностей 54.3 mm и общей длиной 183 mm. Температура нагрева валков регулируется до максимальной величины 130°C внутренними нагревателями ТЭН-500 W. Электродвигателем мощностью 100 W через плавные регуляторы окружных скоростей 0–15 m/min валки приводятся в действие. Они прижаты друг к другу с углублением в одном валке и соответствующим выступом в другом (рис. 1,б). Зазор между ними изменяется вручную в диапазоне 0.05–2 mm. Валковый пресс позволяет прокатывать пленочные ленты шириной 5, 10, 15, 30 mm и минимальной толщиной 50 µm.

1.3. Многоразовая высокотемпературная зонная ориентационная вытяжка

Многочисленные эксперименты показали, что метод зонной высокотемпературной многоступенчатой вытяжки полимеров является единственным, который позволяет получать рекордные значения их механических характеристик [19,20]. Пластическая деформация часто осуществляется в одну стадию при постоянных величинах температуры и растягивающего напряжения. Однако установлено, что высокие прочность и жесткость, длительный срок службы полученных образцов, а также их способность к упрочнению одновременно могут быть достигнуты только в режиме зонной вытяжки, проводимой в 3–4 этапа. Для уменьшения вероятности разрывов молекул при вытяжке образцы следует выдерживать в нагревательном устройстве в течение ограниченного времени, составляющего менее 15% времени жизни молекулы: $\tau = \tau_0 \exp(U_0 - \gamma\sigma / kT)$, вытекающего из кинетической теории твердого тела. В этой формуле предэкспоненциальный множитель $\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-13}$ s, коэффициент U_0 определяет энергию активации процесса разрушения полимерных пленочных лент, множитель γ имеет размерность объема [19].

В приборе, разработанном в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН на основе термофлуктуационной теории прочности С.Н. Журкова, используется специальный нагреватель в виде тонкой полированной металлической пластинки ножевого типа («утюга»). Область плотного контакта образца с пластиной (вдоль оси ориентации) составляет доли миллиметра, что позволяет резко уменьшить время нахождения полимера при высокой температуре и тем самым существенно снизить механодеструкцию макромолекул [20,21].

Для полного зонного прогрева «утюгом» из образцов толщиной до 0.13–0.14 mm вырезают полоски миллиметровой ширины, концы которых зажимают специальными держателями. Верхний держатель надевают на крючок тяги, которая идет к электромотору, на нижний вешают груз из расчета 0.5–0.9 kg/mm². При включении электромотора под действием этого груза образец с начальной скоростью 10 mm/min перемещается по «утюгу» от нижнего зажима к верхнему при температурах от 100 до 145°C и растягивается с образованием шейки. Эта процедура повторяется несколько раз при увеличении массы груза и повышении температуры. Для каждой вытяжки берут новую миллиметровую полоску и увеличивают нагрузку на

30%, а после малого прироста вытягивания поднимают температуру «утюга» на 5°C при том же грузе.

Необходимо подчеркнуть, что ориентационная вытяжка включает два принципиально разных по своей физической природе процесса: а) образование шейки вследствие разрушения исходной структуры путем разгибания молекулярных складок с последующим формированием фибриллярной структуры; б) пластическую деформацию образовавшейся фибриллярной структуры. Если первый процесс по сути является твердофазным переходом (кристаллы со складчатыми цепями переходят в кристаллы с выпрямленными цепями), то второй процесс – это скольжение фибрилл друг относительно друга, сопровождающееся конформационными переходами в неупорядоченных внутрифибриллярных областях и увеличением числа молекулярных сегментов, несущих нагрузку.

Неправильный выбор сценария ориентационной вытяжки может привести к тому, что из-за накопления дефектов прочность предельно ориентированных нитей может оказаться ниже, чем прочность менее ориентированных [22].

2. Результаты и обсуждения

Компактированные и спеченные образцы реакторного порошка СВМПЭ-5224 размерами 9.03×49.92 mm и толщиной $d = 0.45\text{--}0.68$ mm прокатывали в валковом прессе с шириной шипа 10 mm со скоростью 11 m/min при температуре валков 70–80°C. Осуществляли несколько проходов с уменьшением зазора между валками приблизительно на 20% от исходной толщины образца. Предварительные опыты прокатки при высоких температурах ~ 124°C и скоростях вращения валков менее 30 cm/min показали, что после прохождения через валки: а) ленты высвобождали часть упругой накопленной энергии, и это приводило к увеличению их толщины больше размера зазора между валками; б) в образце ориентированные молекулярные цепи релаксировали сильнее, чем при скорости 11 m/min. Поэтому для получения максимальной величины коэффициента вытяжки валками необходимо было всегда каждую ленту прокатывать 6–10 раз. Вопрос оптимальных величин температуры и скорости вращения валков при прокатке требует особого изучения.

Коэффициент вытяжки валками λ_{roll} оценивали как отношение исходной толщины образца h_0 к толщине прокатанного образца h : $\lambda_{\text{roll}} = h_0/h$. Толщина образцов уменьшалась вследствие их удлинения, а ширина практически не изменялась.

Прокатанные валками пленочные ленты оценивали визуально на однородность обработки, к которой относятся: размеры каждой пленки по толщине и ширине по всей длине прокатки; механическая целостность (на кромках лент часто образуются трещины после многократной прокатки одного и того же образца); прозрачность пленочной ленты на пропускание света. Готовая лента должна иметь гладкую бездефектную поверхность без наплывов и ровные края. Выборочно проводили измерения физико-

механических свойств готового проката с помощью рентгеноструктурного анализа и деформационных кривых.

Далее прокатанные ленты разделяли на две группы. Из лент первой группы нарезали согласно ГОСТ 14236–81 [23] двусторонние лопаточки с размерами рабочей части 30×7 mm и толщиной образцов $d = 0.130\text{--}0.140$ mm. Их тестировали в разрывной машине испытания пластмасс 2167 Р-50 со скоростью 5 mm/min до разрыва (исследования проведены в ДонФТИ им. А.А. Галкина).

По результатам измерений построили кривые зависимости истинное напряжение–истинная деформация для пленок, полученных при различных режимах спекания и охлаждения (рис. 2). Внешний вид кривых деформационного тестирования хорошо согласуется с известными данными работы [24], где показано, что полимеры демонстрируют широкий диапазон поведения напряжения–деформации: 1) хрупкий полимер, который упруго деформируется и хрупко разрушается перед пластической деформацией; 2) пластиковый полимер, у которого кривая зависимости напряжение–деформация очень похожа на кривые многих металлов; 3) класс полимеров – эластомеры.

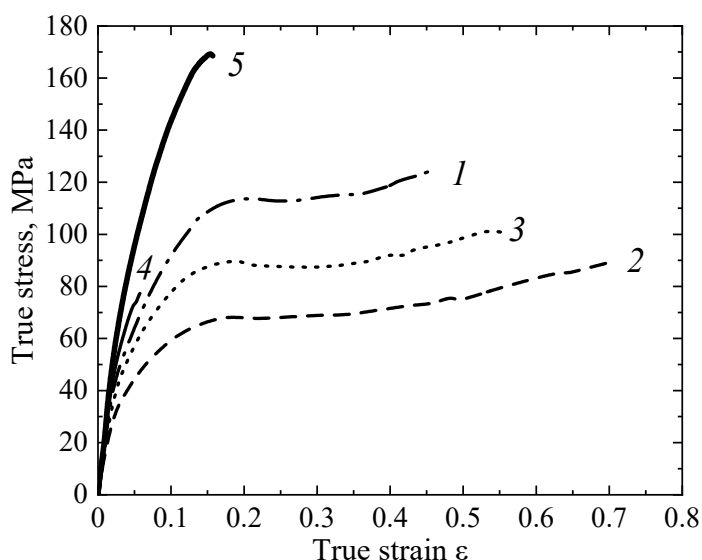


Рис. 2. Зависимости истинное напряжение–истинная деформация пленок СВМПЭ, приготовленных в различных условиях спекания–охлаждения и прокатанных на валковом прессе: 1 – режим I, $\lambda = 4.28$; 2 – режим II, $\lambda = 2.91$; 3 – режим III, $\lambda = 3.33$; 4, 5 – сырые неспеченные пленки («green») соответственно 1 ($\lambda = 3.18$) и 2 ($\lambda = 5.23$)

Хрупкое разрушение полимеров происходит при малых деформациях (10–15%), что существенно ограничивает области их применения. Возникает это разрушение из-за микротрещин, зарождающихся в результате появления дефектов (крейзов, трещин на границах зерен, нестабильного распространения шейки и т.д.). Для демонстрации хрупкого разрушения на рис. 2 приведены данные по неспеченным, сырым («green») компактам реакторных порошков СВМПЭ, в которых возможен хрупко-пластический переход. Выше было отмечено, что процесс монолитизации пленочных лент в канальной пресс-

форме является предшественником прокатки валками. В работе [25] исследовано влияние стадии монолитизации реакторных порошков СВМПЭ на процесс получения высокопрочных нитей методом прямого формования в канальной пресс-форме. Для определения эффективности монолитизации использована степень плоскостной деформации как отношение толщины образца до и после деформации: $\lambda_{pl.def} = h_0/h$. Было показано, что с увеличением $\lambda_{pl.def}$ растёт предел прочности на разрыв и уменьшается однородное удлинение при разрыве. Однако при $\lambda_{pl.def} \geq 5$ наступает хрупкий разрыв при малых значениях удлинения при разрыве. При еще более высоких степенях деформации пленка рассыпается на части уже в руках. В своих экспериментах мы так же сталкиваемся с этим явлением. В настоящее время сложилось мнение, что процесс прокатки подавляет хрупкое поведение полимера, устраняет шейку и порообразование. Поэтому для окончательного вывода нужны дополнительные исследования.

С помощью специальной программы для извлечения ключевых параметров из кривой зависимости напряжение–деформация Stress-strain analysis, Version 1.0.0, написанной на языке MATLAB, проводили анализ экспериментальных кривых и определяли механические параметры прокатанных пленок (табл. 1). Из таблицы видно, что с повышением средних (по 8 тестам) значений коэффициента прокатки пленок растут и усредненные значения модуля упругости и предела прочности. Кроме того, при прокатке не наблюдается шейка, что говорит об однородной деформации с равномерным отдалением меток, нанесенных на образец.

Таблица 1

Механические параметры прокатанных пленок СВМПЭ-5224, протестированных на разрывной машине 2167 P-50

Режимы	Модуль упругости, GPa	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Коэффициент прокатки, λ_{roll}
Спекание–охлаждение				
I	2.311	34.494	94.1973	4.28
II	1.6045	25.2818	57.4979	2.91
III	2.1911	30.856	75.8044	3.33
Исходные неспеченные пленки				
«green» 1	2.1025	42.7205	72.8646	3.18
«green» 2	3.0617	52.7131	145.3049	5.23

Из прокатанных лент второй группы толщиной $d = 0.130\text{--}0.140$ mm вырубали полоски миллиметровой ширины вдоль направления прокатки и подвергали ориентационному упрочнению на узком контактном нагревателе по методу многократной зонной ориентационной вытяжки и зонного отжига (работа проведена в лаборатории физики прочности ФТИ им. Иоффе РАН). На данном этапе вытяжки происходят два физических процесса: перестройка структуры из ламеллярной в фибриллярную с разворачиванием цепей в направлении ориентации, а затем – пластическая деформация фибриллярной структуры.

Пленочные ленты после ориентационной вытяжки и зонного отжига имели толщину ~ 0.025 mm и ширину ~ 0.3 mm. Их подвергали тестированию на разрывной машине AG-5kNXplus HS фирмы Shimadzu (Япония). Полученные типичные кривые зависимости истинное напряжение–истинная деформация для некоторых образцов показаны на рис. 3, а механические параметры приведены в табл. 2.

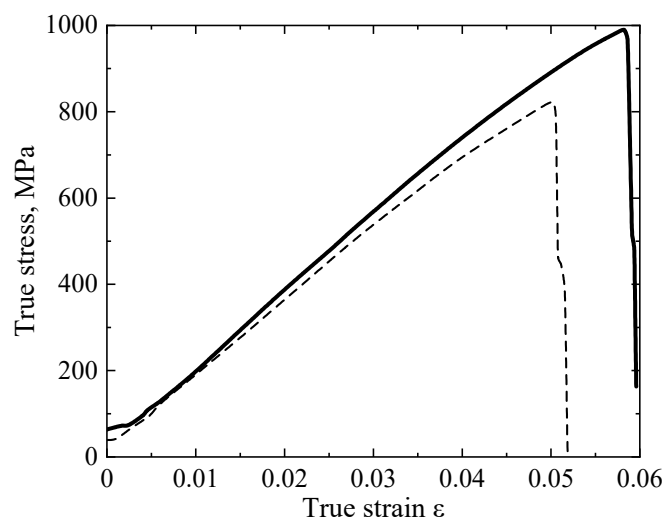


Рис. 3. Истинные кривые зависимости напряжение–деформация для образцов СВМПЭ-5224 DR27, полученных в режиме III, построенные по данным 1-й (—) и 4-й (---) вытяжек на разрывной машине AG-5kNXplus HS фирмы Shimadzu (Япония)

Таблица 2

Механические параметры образца СВМПЭ-5224 DR27, обработанного в режиме III, для 1-й и 4-й вытяжек

Вы- тяжки	Модуль упруго- сти, GPa	Предел текуче- сти, GPa	Предел прочно- сти при растяже- нии, GPa	Однород- ное удли- нение, %	Макси- мальное напряже- ние, %	Кoeffи- циент вы- тяжки, λ_{orient}
Истинные параметры						
1-я	29.0883	1.4215	1.5808	5.71	5.95	27.53
4-я	26.7950	1.9497	1.3195	4.85	5.18	27.53
Инженерные параметры						
1-я	26.7728	1.3126	1.4914	5.77	6.13	27.53
4-я	25.4604	1.1651	1.2549	4.95	5.32	27.53

Номер вытяжки при многоразовой высокотемпературной зонной ориентационной вытяжке определяли следующим образом. Ясно, что после первого прохода «утюгом» миллиметровой полоски № 1 ресурс пластической деформации, возможно, еще не исчерпан и, если эту полоску поместить в разрывную машину, она будет растягиваться в процессе испытания. Поэтому берем миллиметровую полоску № 2, вырубленную из этого же образца, и проводим первый этап. Затем увеличиваем нагрузку на 30% на втором про-

ходе «утюгом» и измеряем прочность этой полоски на разрывной машине. Ресурс пластической деформации полоски уже меньше. Аналогично поступаем с полосками № 3, 4 и т.д., на каждом этапе увеличивая нагрузку на 30%. При этом, обнаруживая, что прирост вытяжки совсем маленький, повышаем температуру «утюга» (125–130°C) на 5 градусов при том же грузе. Последнее значение температуры, при которой удастся еще увеличить длину образца, составляет 143°C, т.е. выше температуры плавления полимера. Это оказывается возможным, поскольку под напряжением температура плавления выше. Такое прерывистое тестирование на разрывной машине необходимо для правильного выбора сценария ориентационной вытяжки.

Как следует из рис. 3 и табл. 2, в результате накопления дефектов уже после вытяжки № 4 упругий модуль и прочность на разрыв ниже, чем после менее ориентационной вытяжки № 1. Для образцов СВМПЭ-5224 DR27, обработанных в режиме III, размеры пленочных лент составили, мм: до ориентационной вытяжки – ширина $b = 1$, толщина $d = 0.135$; после 1-й вытяжки – $b_1 = 0.3$, $d_1 = 0.03$; после 4-й – $b_4 = 0.2$, $d_4 = 0.025$.

Выше обсуждался разработанный нами специальный режим ступенчатого нагрева компактов реакторного порошка СВМПЭ под давлением и несколько режимов охлаждения спеченных лент. Повышение температуры спекания дает положительный эффект. Однако разброс по прочностям довольно велик. Лучшие результаты усредненных измерений предела прочности на разрыв пленочных нитей, вытянутых двухэтапным методом (прокатка на первом этапе и ориентированное упрочнение – на втором), для двух различных образцов реакторного порошка СВМПЭ-5224 представлены на рис. 4. Каждая точка является результатом усреднения по 8 тестам одних и тех же вытяжек. Коэффициент прокатки λ_{roll} для образца 1 составил 2.4, а для образца 2 – 4.2. Коэффициенты ориентационной вытяжки λ_{orient} этих образцов составили соответственно 33 и 30. Суммарный коэффициент вытяжки $\lambda = \lambda_{\text{roll}} + \lambda_{\text{orient}}$.

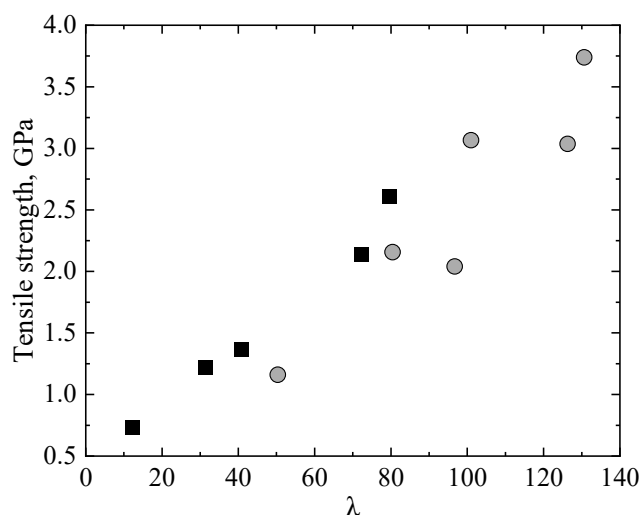


Рис. 4. Зависимость усредненной (по 8 образцам) прочности ориентированных прокатанных пленок СВМПЭ-5224 от суммарной степени вытяжки λ : для образца 1 (■) – прочность пленок с $\lambda_{\text{roll}} = 2.4$, а для образца 2 (●) – $\lambda_{\text{roll}} = 4.2$

На основании представленных предварительных данных можно заключить, что более высокий коэффициент вытяжки на этапе прокатки $\lambda_{\text{roll}} \geq 4.2$ обеспечивает достижение большего суммарного коэффициента вытяжки $\lambda = 126\text{--}130$ и соответственно большей прочности конечного материала: модуля упругости при растяжении до 120 GPa и предела прочности на разрыв до 3.74 GPa. Прочность предельно вытянутых пленок почти в 2 раза выше, чем прочность коммерческих пленок Endomax, выпускаемых фирмой Teijin Aramid, и не уступает по механическим показателям волокнам Dyneema, производимым по гель-технологии. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности производства высокопрочного материала безрастворным методом при использовании прокатки спеченных прекурсоров с последующей ориентационной вытяжкой.

Выводы

Компакты реакторного порошка СВМПЭ были успешно подвергнуты прокатке. Для дальнейшего улучшения механических свойств образцов использовали двухэтапный метод вытяжки: компактированные порошковые пластины прокатывали до величины $\lambda_{\text{roll}} = 5.2$ с последующей многократной высокотемпературной зонной ориентационной вытяжкой. Важным для успешной реализации предлагаемого метода твердофазного формования образца является применение реакторных порошков СВМПЭ, синтезированных на катализаторах нового поколения, которые характеризуются минимальным количеством межмолекулярных зацеплений в порошинках.

Предварительные результаты свидетельствуют, что при использовании только прокатки достигнутые величины модуля упругости и предела прочности на разрыв составили соответственно 3 GPa и 145 МПа. Применение многократной высокотемпературной зонной ориентационной вытяжки на втором этапе позволяет эффективно вытянуть прокатанные образцы дальше до общей величины $\lambda = 130$. Такие сильно вытянутые пленки показали модули упругости при растяжении и предел прочности на разрыв соответственно до 120 и 3.74 GPa. Полученные значения гораздо выше, чем, например, прочность коммерческих пленок Endomax (2.5 GPa), и не уступает прочности волокон Dyneema (DSM, The Netherlands) и Spectra (Honeywell, USA) (3.2–3.6 GPa), производимых по гель-технологии.

1. A. Kaito, K. Nakayama, H. Kanetsuna, J. Appl. Polym. Sci. **30**, 4591 (1985).
2. P. Smith, H.D. Chanzy, B.P. Rotzinger, Polym. Commun. **26**, 258 (1985).
3. P. Smith, H.D. Chanzy, B.P. Rotzinger, J. Mater. Sci. **22**, 523 (1987).
4. S. Rastogi, Y. Yao, S. Ronca, J. Bos, J. van der Eem, Macromolecules **44**, 5558 (2011).
5. Л.П. Мясникова, Е.А. Егоров, В.В. Жиженков, Н.Г. Квачадзе, Ю.М. Бойко, Е.М. Иванькова, В.А. Марихин, А.Я. Валендо, Е.И. Воронова, G. Michler, Высокомолекулярные соединения **A50**, 989 (2008).

6. А.Н. Озерин, С.С. Иванчев, С.Н. Чвалун, В.А. Аулов, Н.И. Иванчева, Н.Ф. Бакеев, Высокомолекулярные соединения **A54**, 1731 (2012).
7. L.H. Wang, S. Ottani, R.S. Porter, Polymer **32**, 1776 (1991).
8. T. Kanamoto, T. Ohama, K. Tanaka, R.S. Porter, Polymer **28**, 1517 (1987).
9. L.H. Wang, R.S. Porter, J. Appl. Polym. Sci. **43**, 1559 (1991).
10. S. Ronca, T. Igarashi, G. Forte, S. Rastogi, Polymer **123**, 203 (2017).
11. Пат. РФ RU 2 552 636 C2. Каталитическая система и способ получения реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена, С.С. Иванчев, А.Н. Озерин, Н.И. Иванчева, С.Н. Чвалун, И.И. Олейник, Н.Ф. Бакеев, М.Г. Еремеева, Е.В. Свиридова, В.А. Аулов, И.В. Олейник, А.С. Кечекьян.
12. Л.П. Мясникова, В.Ф. Дроботько, А.П. Борзенко, Ю.М. Бойко, В.А. Марихин, С.А. Терехов, М.А. Яговкина, ФТТ **63**, 1942, (2021); DOI: 10.21883/FTT.2021.11.51601.164.
13. L.P. Myasnikova, A.K. Borisov, Yu.M. Boiko, A.P. Borsenko, V.F. Drobotko, V.M. Egorov, E.M. Ivankova, E.I. Radovanova, V.A. Marikhin, in: New Trends in Physical Science Research. Vol. 3, Ch. 9 (2022), pp. 89–99; DOI: 10.9734/bpi/ntpsr/v3/2407B.
14. J. Morawiec, Z. Bartczak, T. Kazmierczak, A. Galeski, Mater. Sci. Eng. **A317**, 21 (2001).
15. Y.L. Joo, H. Zhou, S.G. Lee, H.K. Lee, J.K. Song, J. Appl. Polym. Sci. **98**, 718 (2005).
16. Z. Bartczak, Polymer **46**, 10339 (2005).
17. А.Н. Озерин, С.С. Иванчев, С.Н. Чвалун, В.А. Аулов, Н.И. Иванчева, Н.Ф. Бакеев, Высокомолекулярные соединения **A54**, 1731 (2012).
18. Z. Bartczak, J. Appl. Polym. Sci. **86**, 1396 (2002).
19. С.Н. Журков, С.А. Абасов, Высокомолекулярные соединения **3**, 441 (1961).
20. V.A. Marichin, L.P. Mjasnikova, Z. Pelzbauer, J. Macromol. Sci. Phys. **B22**, 111 (1983).
21. В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, Д. Ценке, Р. Хирте, П. Вайгель, Высокомолекулярные соединения **26**, 210 (1984).
22. V. Marikhin, L. Myasnikova, Y. Boiko, E. Ivan'kova, E. Radovanova, P. Yakushev, in: Reactor Powder Morphology Polymer Science and Technology, L. Myasnikova, P. Jan Lemstra (Eds.), Nova Science Publishers, Hauppauge, N.Y. (2011), ch. 10, pp. 235–294.
23. ГОСТ 14236–81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение.
24. J.M. Schultz, Polymer Materials Science, Prentice-Hall, Inc (1974), pp. 500–501.
25. В.А. Аулов, С.В. Макаров, И.О. Кучкина, А.А. Пантюхин, Е.Л. Акопян, А.Н. Озерин, Н.Ф. Бакеев, Высокомолекулярные соединения **A43**, 1766 (2001).

V.F. Drobotko, L.P. Myasnikova, A.P. Borzenko, V.A. Marikhin, Yu.M. Boiko, V.M. Tkachenko, I.M. Makmak, N.E. Pis'menova, E.I. Radovanova, S.A. Terekhov

TWO-STAGE METHOD FOR OBTAINING HIGH-STRENGTH UHMWPE TAPES BY SOLID-PHASE FORMING

Rectangular plates are studied that have been made of compacted reactor powder of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) under pressure of 100 MPa for 30 min at a temperature of $T = 145^\circ\text{C}$, above their melting points. The samples are subjected to cooling in three different modes and subsequent rolling at $70\text{--}80^\circ\text{C}$ with maximum uniaxial drawing ratio $\lambda_{\text{roll}} = 5.2$. After the exposure to single rolling, the achieved elastic modulus and ultimate tensile strength are 3 GPa and 145 MPa, respectively. It is shown that when using the process of reusable high-temperature zone orientational drawing at the second stage of plate processing, the samples are effectively drawn to the total degree of $\lambda = 130$, and the values of the tensile modulus and tensile strength reach 120 and 3.74 GPa, respectively.

Keywords: ultrahigh molecular weight polyethylene reactor powders, compaction, synthesis, elastic modulus, ultimate tensile strength, stress-strain analysis

Fig. 1. General view of the device for rolling tape films UHMWPE of various widths at varied pressure, shear deformation and temperature (*a*). Arrows D mark the working surfaces of the rolls (*b*)

Fig. 2. True stress–true strain curves for UHMWPE films prepared under various sintering–cooling conditions and rolled on the roller press: 1 – mode I, $\lambda = 4.28$; 2 – mode II, $\lambda = 2.91$; 3 – mode III, $\lambda = 3.33$; 4, 5 – green polyethylene films 1 ($\lambda = 3.18$) and 2 ($\lambda = 5.23$), respectively

Fig. 3. True stress-strain curves for UHMWPE-5224 DR27 (mode III) specimens processed from the first drawing (—) and the fourth drawing (---) data at Simadzu tensile testing machine AG-5kNXplus HS (Japan)

Fig. 4. Dependence of the averaged (over 8 samples) strength of oriented rolled films of UHMWPE-5224 on the total drawing ratio λ : for sample 1 (■) – the strength of films with $\lambda_{\text{roll}} = 2.4$, and for sample 2 (●) – $\lambda_{\text{roll}} = 4.2$

PACS: 71.36.+c

Е.А. Гребнева

МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ГОРЯЧИХ И ХОЛОДНЫХ ПЯТЕН УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО МУТАГЕНЕЗА НА УЧАСТКЕ ДВУХЦЕПОЧЕЧНОЙ МОЛЕКУЛЫ ДНК *surF* ГЕНА

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

Статья поступила в редакцию 6 июня 2022 года

*В рамках полимеразно-таутомерной модели ультрафиолетового (УФ) мутагенеза предложен механизм образования его горячих и холодных пятен. Для проверки этой модели рассчитаны относительные вероятности образования мутаций на запаздывающей нити молекулы ДНК *surF* гена. Показано, что горячими пятнами УФ-мутагенеза являются те цис-син циклобутановые пиримидиновые димеры, на которые передается больше энергии, чем на другие такие же димеры. Выводы полимеразно-таутомерной модели находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.*

Ключевые слова: ультрафиолетовый мутагенез, редкие таутомерные формы оснований ДНК, горячие и холодные пятна УФ-мутагенеза, передача энергии возбуждения по ДНК, синглетные и триплетные уровни энергии оснований ДНК

Введение

Мутации – главная причина эволюции, старения, раковых и генетических заболеваний, а также появления новых штаммов вирусов. Молекула ДНК в результате облучения УФ-светом повреждается, причем около 80% повреждений – это циклобутановые пиримидиновые димеры [1,2]. В дальнейшем при синтезе ДНК [3,4] напротив 5–10% таких димеров [5] образуются мутации. Чаще всего это мутации замены оснований, когда одно основание ДНК заменяется другим [6,7]. По молекуле ДНК мутации распределены неравномерно [8,9].

Общепринятая полимеразная модель мутагенеза [10–15] и другие модели [16–36] претендуют только на объяснение механизма образования мишеных мутаций замены оснований [37]. Мной были предложены полимеразно-таутомерные модели УФ-мутагенеза, включающие механизмы формирования мишеных, немишеных, мишеных задерживающихся и немишеных задерживающихся мутаций [37–72]. Они опираются на таутомерную гипотезу Уотсона и Крика [73]. С целью разработки механизмов образования мутаций при облучении двухцепочечной молекулы ДНК УФ-светом мы с К.Б. Толпыго выполнили несколько циклов работ, посвященных исследованию свойств возбужденных водородных связей в такой молекуле [74–96]. Эти результаты обобщены в монографии [65]. Эксперимен-

тальные данные [97,98] подтверждают полимеразно-таутомерные модели УФ-мутагенеза [37–72].

Как показано в работах [8,9], напротив некоторых пиримидиновых димеров мутации замены оснований образуются очень часто. Такие димеры называются горячими пятнами УФ-мутагенеза. Пиримидиновые димеры, напротив которых мутации замены оснований формируются очень редко или вообще не формируются, называются холодными пятнами УФ-мутагенеза [8,9]. Механизм образования горячих и холодных пятен в настоящее время не ясен.

В рамках полимеразно-таутомерных моделей УФ-мутагенеза [37–72] мной была разработана модель образования горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза [50,69,70]. Как было показано [37,59], к мишенным мутациям замены оснований могут приводить только *цис-син* циклобутановые пиримидиновые димеры, основания которых находятся в определенных редких таутомерных формах. В экспериментах [8,9] установлено, что напротив таких димеров образуются мутации замены оснований. Следовательно, можно сделать вывод, что холодные пятна УФ-мутагенеза – это циклобутановые пиримидиновые димеры, основания которых находятся в канонических таутомерных формах, поскольку напротив них мутации образовываться не могут. А горячие пятна УФ-мутагенеза – это димеры, основания которых находятся в редких таутомерных формах и напротив которых мутации формируются очень часто.

Цели настоящей работы – проверка правильности полимеразно-таутомерной модели образования горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза, а также сравнение выводов, полученных при изучении участка ДНК *supF* гена, с экспериментальными данными [8,9].

1. Основы полимеразно-таутомерной модели образования горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза

В молекулах ДНК и РНК возможна триплет-триплетная миграция энергии [99]. На участках с неоднородным нуклеотидным составом возможна миграция на 10 нуклеотидных пар [100,101]. В полимеразно-таутомерной модели УФ-мутагенеза показано, что различия в вероятности образования мутаций связаны с процессами распространения энергии возбуждения по нити ДНК [50,69,70].

Энергия возбуждения может распространяться по молекуле ДНК [102–104]. Для расчета относительной вероятности образования мутаций на данном основании ДНК необходимо использовать соотношение между энергиями синглетного и триплетного уровней энергии различных оснований ДНК, которые были найдены в [105] (рис. 1). Как показано в [47,49], тепловая релаксация возбуждения с триплетного уровня энергии является основной причиной повреждений молекул ДНК под действием УФ-света. Кроме того, следует учитывать, что молекулы цитозина тимина гораздо чаще изменяют свое таутомерное состояние, чем молекулы тимина [106].

На основе этих данных построены диаграммы, описывающие распространение энергии возбуждения по лидирующей и запаздывающей нитям молекулы ДНК *supF* гена [50,69,70].

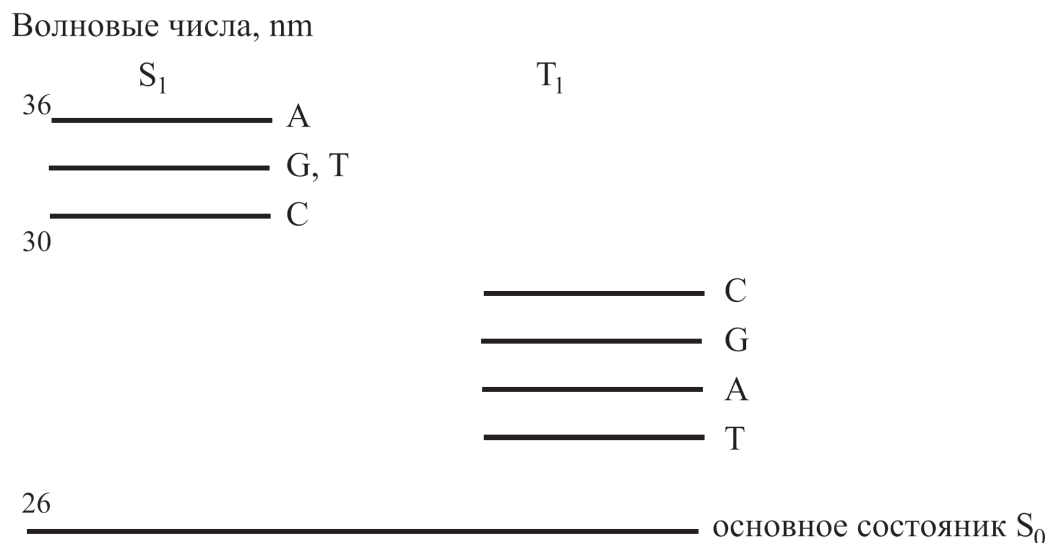


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней различных оснований ДНК [105]: S_1 , T_1 – соответственно нижние синглетный и триплетный уровни

2. Горячие и холодные пятна УФ-мутагенеза, образующиеся на лидирующей нити и на основаниях № 99–146 запаздывающей нити молекулы ДНК *supF* гена

Чтобы проверить правильность полимеразно-таутомерной модели образования горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза, необходимо сравнить ее выводы с экспериментальными данными. Для этого рассчитаны относительные вероятности формирования мутаций горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза на лидирующей и запаздывающей нитях участка ДНК *supF*, кодирующего супрессорную транспортную РНК *supF*. В работе [50] для лидирующей нити данного участка ДНК исследованы несколько горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза. Проведена оценка энергии возбуждения, которая может передаваться на различные основания. С использованием методики, представленной в работе [50], изучены вероятности образования мутаций на всех основаниях № 99–146 запаздывающей нити молекулы ДНК *supF* [69]. Другими словами, для 47 оснований рассчитаны передающиеся на них энергии возбуждения.

3. Горячие и холодные пятна УФ-мутагенеза, образующиеся на основаниях № 167–181 запаздывающей нити молекулы ДНК *supF* гена

На запаздывающей нити молекулы ДНК *supF* [8] находится участок ДНК, состоящий из 10 пиримидинов: $T_{167}C_{168}C_{169}T_{170}T_{171}C_{172}C_{173}C_{174}C_{175}C_{176}$ (рис. 2). Здесь образовалось много мутаций. Напротив $C_{168}C_{169}$ сформировались 4 тандемные мутации: 3 транзиции $C-G \rightarrow T-A$ и мутация, состоящая из транзиции $C-G \rightarrow T-A$ и трансверсии $C-G \rightarrow A-T$, появившейся напротив цитозина C_{169} [8]. Кроме того, напротив цитозина C_{168} образовались 4 транзиции $C-G \rightarrow T-A$; напротив цитозина C_{169} – 3 транзиции

$C-G \rightarrow T-A$ [8]; напротив тимина $T_{170} - \text{трансверсия } T-A \rightarrow G-C$; напротив $C_{172}C_{173} - 2$ tandemные транзиции $C-G \rightarrow T-A$; напротив цитозина $C_{173} - 2$ транзиции $C-G \rightarrow T-A$ [8].

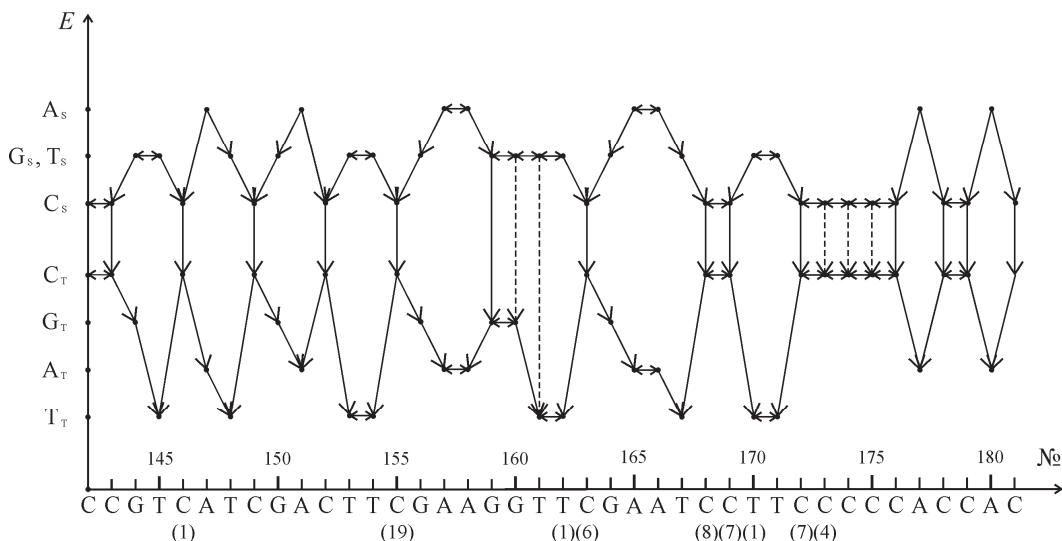


Рис. 2. Диаграмма, описывающая распространение энергии возбуждения по части участка запаздывающей нити молекулы ДНК *supF* гена, на котором были получены горячие пятна УФ-мутагенеза [8]. По оси абсцисс отложены основания и их номера, а по оси ординат – триплетные и синглетные уровни энергии. В скобках указано количество мутаций, образовавшихся напротив данного основания ДНК

Поскольку напротив $C_{168}C_{169}$ появились tandemные мутации, это однозначно свидетельствует о том, что образовался *цис-син* циклобутановый цитозиновый димер $C_{168}C_{169}$. Напротив него сформировалось, как минимум, 8 мутаций: 4 транзиции $C-G \rightarrow T-A$ – напротив цитозина C_{168} ; 3 транзиции $C-G \rightarrow T-A$ – напротив C_{168} ; трансверсия $C-G \rightarrow A-T$ – напротив цитозина C_{169} . Возможно, что напротив димера $C_{168}C_{169}$ образовалось еще 7 мутаций, т.е. их максимально возможное число равно 15.

На исследуемом участке ДНК могут появиться два *цис-син* циклобутановых пиримидиновых димера, содержащих цитозин C_{168} : $T_{167}C_{168}$ и $C_{168}C_{169}$. Поскольку на $T_{167}C_{168}$ может быть передано много энергии возбуждения (таблица), а молекулы тимина гораздо реже изменяют свои таутомерные состояния, чем молекулы цитозина, напротив именно молекулы цитозина C_{168} сформировалось много мутаций. Могут появиться или пиримидиновый димер $T_{167}C_{168}$, или цитозиновый димер $C_{168}C_{169}$. Образование этих димеров – вероятностное событие, поэтому вероятности формирования мутаций напротив цитозина C_{168} удваиваются. Следовательно, напротив цитозина C_{168} могло появиться 8 мишеных мутаций замены оснований.

Таблица

Горячие и холодные пятна УФ-мутагенеза, образующиеся на основаниях № 142–181 запаздывающей нити молекулы ДНК *supF* гена [8]

№ п/п	Сайт ДНК	Пятно	Энергия, которая может передаваться на данный сайт ДНК*	Размер пиримидинового участка (количество оснований)	Количество оснований, с которых может передаваться энергия	Количество мутаций
1	2	3	4	5	6	7
1	T ₁₄₅ C ₁₄₆ C ₁₄₆	—	3.75 E _T ^{Tr} 2.5 E _C ^{Tr}	2 2	8 4	1 1
2	T ₁₄₈ C ₁₄₉ C ₁₄₉	Холодное	3.25 E _T ^{Tr} 4 E _C ^{Tr}	2 2	8 5	0 0
3	C ₁₅₂ T ₁₅₃ C ₁₅₂	Холодное	3.25 E _T ^{Tr} 2.5 E _C ^{Tr}	4 4	8 4	0 0
4	T ₁₅₃ T ₁₅₄	Холодное	3.25 E _T ^{Tr}	4	8	0
5	T ₁₅₄ C ₁₅₅ C ₁₅₅	Горячее	3.25 E _T ^{Tr} 4 E _C ^{Tr}	4 4	8 6	19 19
6	T ₁₆₁ T ₁₆₂ T ₁₆₂	Горячее	4 E _T ^{Tr} 5 E _T ^{Tr}	3 3	10 10	1 1
7	T ₁₆₂ C ₁₆₃ C ₁₆₃	Горячее	4 E _T ^{Tr} 6 E _C ^{Tr}	3 3	10 10	7 6
8	T ₁₆₇ C ₁₆₈ C ₁₆₈		4.5 E _T ^{Tr} 2.5 E _C ^{Tr}	10 10	15 7	8 8
9	C ₁₆₈ C ₁₆₉ C ₁₆₉	Горячее	5 E _C ^{Tr} 2.5 E _C ^{Tr}	10 10	7 7	15 (8) 7
10	C ₁₆₉ T ₁₇₀ T ₁₇₀	Горячее	4125 E _T ^{Tr} 2.5 E _T ^{Tr}	10 10	13 13	4 1
11	T ₁₇₀ T ₁₇₁ T ₁₇₁	Горячее	5.75 E _T ^{Tr} 3.25 E _T ^{Tr}	10 10	13 13	1 0
12	T ₁₇₁ C ₁₇₂ C ₁₇₂	Холодное	5.75 E _T ^{Tr} 3.25 E _C ^{Tr}	10 10	8 8	0 2
13	C ₁₇₂ C ₁₇₃ C ₁₇₃	Горячее	3.25 E _C ^{Tr} 3.25 E _C ^{Tr}	10 10	8 8	6(4) 4
14	C ₁₇₃ C ₁₇₄ C ₁₇₄		3.25 E _C ^{Tr} 3.25 E _C ^{Tr}	10 10	8 8	2 0

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7
15	$C_{174}C_{175}$ C_{175}	Холод- ное	$3.25 E_C^{Tr}$ $3.25 E_C^{Tr}$	10 10	8 8	0 0
16	$C_{175}C_{176}$ C_{176}	Холод- ное	$3.25 E_C^{Tr}$ $3.25 E_C^{Tr}$	10 10	8 8	0 0
17	$C_{178}C_{179}$	Холод- ное	$3 E_C^{Tr}$	2	4	0

*Энергия дана в величинах энергии триплетного уровня тимина E_T^{Tr} или цитозина E_C^{Tr} .

Напротив молекулы цитозина C_{169} образовалось 7 мишенных мутаций замены оснований [8]. Поскольку на $C_{168}C_{169}$ может быть передано $5 E_C^{Tr}$ энергии возбуждения, ее может хватить на формирование и *цис-син* циклобутанового цитозинового димера, и мутаций. Кроме того, могут образоваться два пиримидиновых димера, содержащих цитозин C_{169} : $C_{168}C_{169}$ и $C_{169}T_{170}$. Напротив цитозина C_{169} мутации могут появляться в обоих случаях, поэтому вероятности их образования удваиваются, т.е. могут появиться 7 мишенных мутаций замены оснований.

Хотя напротив тимина T_{170} сформировалась только одна мутация [8], тиминный димер $T_{170}T_{171}$ или пиримидиновый димер $C_{169}T_{170}$ можно считать горячим пятном УФ-мутагенеза, так как напротив молекул тимина мутации образуются редко. Это возможно потому, что на $C_{169}T_{170}$ может быть передано $4.125 E_T^{Tr}$ энергии возбуждения, а на $T_{170}T_{171}$ – $5.75 E_T^{Tr}$.

Кроме того, могут сформироваться 2 *цис-син* циклобутановых пиримидиновых димера, содержащих тимин T_{170} : $C_{169}T_{170}$ и $T_{170}T_{171}$. В обоих случаях напротив тимина T_{170} могут появляться мутации, поэтому вероятности их образования удваиваются. Следовательно, напротив тимина T_{170} могла появиться мишенная мутация замены оснований.

Две мишенные мутации замены оснований образовались напротив цитозина C_{172} [8], на который может быть передано $3.25 E_C^{Tr}$ энергии возбуждения. Могут образоваться 2 *цис-син* циклобутановых пиримидиновых димера, содержащих цитозин C_{172} : $T_{171}C_{172}$ и $C_{172}C_{173}$. Напротив цитозина C_{172} мутации могут появляться в обоих случаях, поэтому вероятности их образования удваиваются и могут сформироваться 2 мишенные мутации замены оснований.

Напротив цитозина C_{173} образовались 4 мишенные мутации замены оснований [8]. На цитозин C_{173} может быть передано $3.25 E_C^{Tr}$ энергии возбуждения. Могут образоваться 2 *цис-син* циклобутановых пиримидиновых димера, содержащих цитозин C_{173} : $C_{172}C_{173}$ и $C_{173}C_{174}$. Напротив цитозина C_{173} мутации могут появляться в обоих случаях, поэтому веро-

ятности их образования удваиваются и могут сформироваться 4 мишеные мутации замены оснований.

Напротив *цис-син* циклобутанового цитозинового димера $C_{173}C_{174}$ могли образоваться максимум 2 мутации [8]. Как показано в таблице, на $C_{173}C_{174}$ может быть передано $3.25 E_C^{Tr}$ энергии возбуждения. Так что напротив него вполне могли бы образоваться мутации, но не слишком много. Напротив $C_{174}C_{175}$ и $C_{175}C_{176}$ мутации не появились [8]. Как показано в таблице, на димеры $C_{174}C_{175}$ и $C_{175}C_{176}$ может быть передано $3.25 E_C^{Tr}$ энергии возбуждения. Они находятся на участке ДНК, состоящем из 10 пиримидинов. Казалось бы, напротив них могли бы появиться мутации. По всем параметрам они ничем не отличаются от *цис-син* циклобутановых цитозиновых димеров $C_{172}C_{173}$ и $C_{173}C_{174}$, напротив которых образовалось несколько мутаций. Возможно, здесь свою роль сыграли краевые эффекты.

Напротив молекул цитозина $C_{178}C_{179}$ не сформировалось ни одной мутации [8]. Это произошло потому, что на эти молекулы может быть передано всего лишь $3 E_C^{Tr}$ энергии возбуждения.

Выводы

Рассмотрена полимеразно-таутомерная модель механизма образования горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза, разработанная на основе предложенной полимеразно-таутомерной модели УФ-мутагенеза. Установлено, что к мутациям замены оснований приводят те *цис-син* циклобутановые пиримидиновые димеры, основания которых изменили свои таутомерные состояния под действием УФ-света. В соответствии с выдвинутой ранее идеей показано, что вероятность образования мутаций зависит, в частности, от процессов распространения энергии возбуждения по молекуле ДНК. Изучены вероятности образования мутаций на запаздывающей нити молекулы ДНК *supF* гена. Проведено сравнение полученных вероятностей и экспериментальных данных. Имеется согласие этих результатов. Оказалось, что для интерпретации экспериментальных данных необходимо учитывать структуру участка ДНК, окружающего основание.

В работе [8] было экспериментально найдено очень много мутаций, образующихся напротив пиримидиновых циклобутановых димеров. Однако при облучении УФ-светом молекулы ДНК *supF*, находящейся в клетке, может появиться гораздо меньше мутаций. Пиримидиновые димеры удаляются с помощью различных репарационных процессов, таких как фоторепарация, эксцизионная и пострепликативная репарация и др. [107,108]. Если по какой-либо причине в молекуле ДНК образовалось много мутаций, то, как правило, такая клетка погибает, например, в результате апоптоза – механизма контролируемой гибели клетки [109].

1. A. Banyasz, I. Vayá, P. Chaugenet-Barret, T. Gustavsson, T. Douki, D. Markovitsi, J. Amer. Chem. Soc. **133**, 5163 (2011).
2. A. Besaratinia, J.I. Yoon, C. Schroeder, S.E. Bradforth, M. Cockburn, G.P. Pfeifer, FASEB J. **25**, 3079 (2011).
3. A. Hendel, O. Ziv, Q. Gueranger, N. Geacintov, Z. Livneh, DNA Repair **7**, 1636 (2008).
4. C.R. Vasquez-Del, T.D. Silverstein, S. Lone, R.E. Johnson, L. Prakash, S. Prakash, A.K. Aggarwal, J. Mol. Biol. **408**, 252 (2011).
5. C.W. Lawrence, S.K. Banerjee, A. Borden, J.E. LeClerc, Mol. Gen. Genet. **222**, 166 (1990).
6. H. Ikehata, H. Kudo, T. Masuda, T. Ono, Mutagenesis **18**, 511 (2003).
7. M.J. Santiago, E. Alejandro-Durán, M. Ruiz-Rubio, Mutat. Res. **601**, 51 (2006).
8. C.N. Parris, D.D. Levy, J. Jessee, M.M. Seidman, J. Mol. Biol. **236**, 491 (1994).
9. K.A. Canella, M.M. Seidman, Mutat. Res. **450**, 61 (2000).
10. M. Tang, P. Pham, X. Shen, J.-S. Taylor, M. O'Donnell, R. Woodgate, M.F. Goodman, Nature **404**, 1014 (2000).
11. J.-S. Taylor, Mutat. Res. **510**, 55 (2002).
12. A. Maor-Shoshani, N.B. Reuven, G. Tomer, Z. Livneh, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **97**, 565 (2000).
13. M. Ruiz-Rubio, B.A. Bridges, Mol. Gen. Genet. **208**, 542 (1987).
14. P. Pham, J.G. Bertram, M. O'Donnell, R. Woodgate, M.F. Goodman, Nature **408**, 366 (2001).
15. M. Tang, X. Shen, E.G. Frank, M. O'Donnell, R. Woodgate, M.F. Goodman, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **96**, 8919 (1999).
16. C.A. Taylor, M.A. El-Bayoumi, M. Kasha, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **63**, 253 (1969).
17. S.K. Young, S.-Y. Mu, P.-O. Lowdin, Int. J. Quantum Chem. Quant. Biol. Symp. **32**, 189 (1987).
18. В.И. Данилов, О.В. Михалева, О.Н. Слюсарчук, Дж.Дж. Стюарт, Дж.Л. Альдерфер, Биополимеры и клетка **13**, 261 (1997).
19. S.P. Samijlenko, I.V. Alexeeva, L.H. Palchykivs'ka, I.V. Kondratyuk, A.V. Stepanyugin, A.S. Shalamay, D.M. Hovorun, J. Mol. Struct. **484**, 31 (1999).
20. V.I. Danilov, J.J.P. Steward, A. Leś, J.L. Alderfer, Chem. Phys. Lett. **328**, 75 (2000).
21. V.I. Danilov, A. Leś, J.L. Alderfer, J. Biomol. Struct. Dyn. **19**, 179 (2001).
22. L. Gorb, Y. Podolyan, J. Leszczynski, W. Siebrand, A. Fernandez-Ramos, Z. Smedarchna, Biopolymers **61**, 77 (2001).
23. Y. Podolyan, L. Gorb, J. Leszczynski, Int. J. Mol. Sci. **4**, 410 (2003).
24. O.M. Krechkivska, D.A. Kosach, O.O. Sudakov, D.M. Hovorun, Биополимеры и клетка **19**, 382 (2003).
25. V.I. Danilov, V.M. Anisimov, N. Kurita, D.M. Hovorun, Chem. Phys. Lett. **412**, 285 (2005).
26. L. Gorb, J. Leszczynski, J. Am. Chem. Soc. **120**, 5024 (1998).
27. L. Gorb, Y. Podolyan, J. Leszczynski, J. Mol. Struct. (Theochem) **487**, 47 (1999).

28. Z. Smedarchina, W. Siebrand, A. Fernandez-Ramos, J. Chem. Phys. **112**, 566 (2000).
29. Y. Podolyan, L. Gorb, J. Leszczynski, J. Phys. Chem. **A104**, 7346 (2000).
30. A.V. Karotki, K. Baverstock, Cell. Mol. Life Sci. **69**, 3351 (2012).
31. A. Campa, M. Balduzzi, V. Dini, G. Esposito, M.A. Tabocchini, Cancer Lett. **356**, 126 (2015).
32. D.-H. Lee, G.P. Pfeifer, J. Biol. Chem. **278**, 10314 (2003).
33. H. Ikehata, T. Ono, J. Radiat. Res. **52**, 115 (2011).
34. Q. Song, V. Cannistraro, J.-S. Taylor, Nucleic Acids Res. **42**, 13122 (2014).
35. V.J. Cannistraro, S. Pondugula, Q. Song, J.-S. Taylor, J. Biol. Chem. **290**, 26597 (2015).
36. Q. Song, S.M. Sherrer, Z. Suo, J.-S. Taylor, J. Biol. Chem. **287**, 8021 (2012).
37. H.A. Grebneva, Environ. Mol. Mutagen. **47**, 733 (2006).
38. Е.А. Гребнева, Укр. физ. журнал **37**, 1636 (1992).
39. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 2, 73 (1994).
40. Е.А. Гребнева, Молек. биол. **28**, 805 (1994).
41. Е.А. Гребнева, ФТВД **6**, № 3, 141 (1996).
42. Е.А. Гребнева, ФТВД **11**, № 4, 83 (2001).
43. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 7, 165 (2001).
44. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 8, 183 (2001).
45. Е.А. Гребнева, М.О. Иванов, Биополимеры и клетка **17**, 388 (2001).
46. Е.А. Гребнева, Биополимеры и клетка **17**, 487 (2001).
47. Е.А. Гребнева, Биополимеры и клетка **18**, 205 (2002).
48. Е.А. Гребнева, Биополимеры и клетка **18**, 394 (2002).
49. H.A. Grebneva, J. Mol. Struct. **645**, 133 (2003).
50. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 10, 181 (2012).
51. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 1, 143 (2013).
52. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 11, 156 (2014).
53. Е.А. Гребнева, Молек. биол. **48**, 531 (2014).
54. H.A. Grebneva, J. Photonic Mater. Technol. **1**, 19 (2015).
55. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 5, 145 (2015).
56. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 4, 124 (2015).
57. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 5, 101 (2016).
58. H.A. Grebneva, Int J Mol Biol Open Access **2**, 63 (2017).
59. H.A. Grebneva, Int J Mol Biol Open Access **1**, 4 (2016).
60. H.A. Grebneva, Polymerase-tautomeric model for ultraviolet mutagenesis: targeted base substitution and frameshift mutations caused by *cis-syn* cyclobutane thymine dimmers, LAP LAMBERT Academic Publishing, Germany (2017).
61. Е.А. Гребнева, ФТВД **27**, № 3, 131 (2017).
62. H.A. Grebneva, Int J Mol Biol Open Access **3**, 125 (2018).
63. Е.А. Гребнева, ФТВД **28**, № 3, 98 (2018).
64. H.A. Grebneva, Int J Mol Biol Open Access **4**, 1 (2019).
65. Е.А. Гребнева, Теория тепловой релаксации энергии возбуждения водородных связей в ДНК. Ее вклад в ультрафиолетовый мутагенез, LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrucken, Germany (2019).
66. H.A. Grebneva, J. Oncol. Res. **1**, no. 2, 24 (2019).

67. *H.A. Grebneva*, Trends Cell Mol Biol **14**, 51 (2019).
68. *H.A. Grebneva*, Trends Cell Mol Biol **15**, 13 (2020).
69. *Е.А. Гребнева*, ФТВД **31**, № 3, 88 (2021).
70. *Е.А. Гребнева*. Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 5 (47), 130 (2021).
71. *Е.А. Гребнева*, ФТВД **32**, № 1, 101 (2022).
72. *Е.А. Гребнева*, ФТВД **32**, № 4, 99 (2022).
73. *J.D. Watson, F.H.C. Grick*, Cold Spring Harbor Symp Quant Biol **18**, 123 (1953).
74. *Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго*, Модельный потенциал протона и свойства водородной связи в вакууме и диэлектрической среде, Препр. АН УССР № 3 (78), ДонФТИ, Донецк (1984).
75. *Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго*, Журн. структ. хим. **26**, № 4, 65 (1985).
76. *H.A. Grebneva*, J. Mol. Struct. **296**, 127 (1993).
77. *Е.А. Гребнева*, Журн. структ. хим. **38**, 422 (1997).
78. *Е.А. Гребнева*, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 7 (25), 49 (2019).
79. *Е.А. Гребнева*, ФТВД **30**, № 1, 110 (2020).
80. *Е.А. Гребнева*, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 10 (40), 108 (2020).
81. *Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго*, Журн. структ. хим. **26**, № 5, 71 (1985).
82. *Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго*, Укр. физ. журнал **33**, 1456 (1988).
83. *К.В. Толпыго, H.A. Grebneva*, Int. J. Quant. Chem. **57**, 219 (1996).
84. *Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго*, Укр. физ. журнал **34**, 1791 (1989).
85. *Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго*, Журн. физ. химии **71**, 920 (1997).
86. *H.A. Grebneva, K.B. Tolpygo*, Int. J. Quantum Chem. **62**, 115 (1997).
87. *Е.А. Гребнева, Ж.П. Ольховская, К.Б. Толпыго*, Укр. физ. журнал **25**, 1142 (1980).
88. *Е.А. Гребнева, Ж. П. Ольховская, К. Б. Толпыго*, Укр. физ. журнал **27**, 422 (1982).
89. *Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго*, Укр. физ. журнал **34**, 832 (1989).
90. *Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго*, Биофизика **34**, 395 (1990).
91. *H.A. Grebneva, K.B. Tolpygo*, Studia Biophysica **135**, 115 (1990).
92. *К.Б. Толпыго, Е.А. Гребнева*, Укр. физ. журнал **38**, 355 (1993).
93. *К.Б. Толпыго, Е.А. Гребнева*, Укр. физ. журнал **38**, 855 (1993).
94. *К.Б. Толпыго, Е.А. Гребнева*, Укр. физ. журнал **38**, 976 (1993).
95. *К.В. Толпыго*, J. Mol. Struct. **299**, 185 (1993).
96. *Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго*, Журн. физ. химии **63**, 1032 (1994).
97. *K. Bebenek, L.C. Pedersen, T.A. Kunkel*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**, 1862 (2011).
98. *W. Wang, H.W. Hellings, L.S. Beese*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**, 17644 (2011).
99. *W. Hauswirth, M. Daniels*, Photochem. Photobiol. Nucl. Acids **1**, 109 (1976).
100. *W.C. Galley*, Biopolymers **6**, 1279 (1968).
101. *R. Rahn, R. Shulman, J. Longworth*, J. Chem. Phys. **45**, 2955 (1966).

102. *Н.Л. Векишин*, Перенос энергии электронного возбуждения в растворах органических соединений, ИЦБИ, Пушкино (1987).
103. *Н.Л. Векишин*, Фотоника биологических структур, ИЦБИ, Пушкино (1988).
104. *Н.Л. Векишин*, Перенос возбуждения в макромолекулах, ВИНТИ, Москва (1989).
105. *A.A. Lamola, T. Gamane*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **58**, 443 (1967)
106. *M.J. Novak, L. Lapinski, J.S. Kwiatkowski, J. Leszczynski*, in: Computational Chemistry: Reviews of Current Trends. Vol. 2, J. Leszczynski (Ed.), World Scientific Publishing (1997).
107. *E.C. Friedberg, G.C. Walker, W. Siede*, DNA repair and mutagenesis, ASM Press, DC, Washington (1995).
108. *E.C. Friedberg, G.C. Walker, W. Siede, R.D. Wood, R.A. Schultz, T. Ellenberger*, DNA repair and mutagenesis. Part 3, ASM Press (2006).
109. *When cells die II: A comprehensive evaluation of apoptosis and programmed cell death*, R.A. Lockshin, Z. Zakeri (Eds.), John Wiley & Sons (2004).

H.A. Grebneva

MODEL OF FORMATION OF HOT AND COLD SPOTS OF ULTRAVIOLET MUTAGENESIS IN A SEGMENT OF DOUBLE-STRANDED DNA MOLECULE OF THE *supF* GENE

Within the framework of the polymerase-tautomeric model of ultraviolet (UV) mutagenesis, a mechanism was proposed for the formation of hot and cold spots. To test the model, we calculated the relative probabilities of the formation of mutations on the lagging strand of a segment of the *supF* DNA region. It has been shown that the hot spots of ultraviolet mutagenesis are those *cis-syn* cyclobutane pyrimidine dimers that receive more energy than other similar *cis-syn* cyclobutane pyrimidine dimers. It turned out that the conclusions of the polymerase-tautomeric model are in good agreement with the experimental data.

Keywords: ultraviolet mutagenesis, rare tautomeric forms of DNA bases, hot and cold spots of ultraviolet mutagenesis, DNA excitation energy transfer, singlet energy levels of DNA bases, triplet energy levels of DNA bases

Fig. 1. Diagram of energy levels of various DNA bases [105]. S_1 is the bottom singlet level, T_1 is the bottom triplet level

Fig. 2. Diagram illustrating propagation of the excitation energy over segment No. 142–181 of the lagging DNA strand of the *supF* gene, on which hot spots of ultraviolet mutagenesis were obtained in [8]. The abscissa shows the bases and their numbers, and the ordinate shows their triplet and singlet energy levels. The number of mutations formed opposite the given DNA base is indicated in brackets

PACS: 07.20.Mc, 07.55.Db, 84.32.Nh, 84.71.Ba, 84.71.Mn

Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, В.Н. Солёный

ТЕСТИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СЛАБОМАГНИТНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Статья поступила в редакцию 24 мая 2023 года

Описано устройство для тестирования характеристик слабомагнитных конструкционных материалов (в том числе магнитной восприимчивости), в котором для измерения магнитного поля используется прецизионный измеритель – магнитометр ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Высокая точность измерений обеспечивается тем, что однородное магнитное поле создают как сверхпроводниковый соленоид (СПС), служащий для возбуждения внешнего магнитного поля, так и исследуемый образец, изготовленный в виде полого цилиндра. Его длина и наружный диаметр заданы в относительных единицах, приведенных к внутреннему диаметру.

Ключевые слова: сверхпроводниковый соленоид, магнитное поле, характеристики материалов, магнитная восприимчивость, намагниченность и магнитное поле намагниченного образца, магнитометр ЯМР

Введение

При создании СПС некоторые их узлы (каркасы, силовые бандажы, фланцы) изготавливают из конструкционных материалов – металлов. Основным требованием к этим материалам является то, что их остаточное поле не должно искажать распределение и высокую однородность магнитного поля соленоидов [1,2], т.е. они должны быть немагнитными или слабомагнитными. К таким конструкционным материалам в первую очередь относится нержавеющая сталь и реже – сплавы на основе меди, алюминия и титана. Важной задачей является создание простого по конструкции устройства для тестирования характеристик слабомагнитных конструкционных материалов, в том числе магнитной восприимчивости.

Основные характеристики таких материалов – намагниченность и магнитная восприимчивость. Для измерения их малых величин, как правило, применяют метод, основанный на измерении силы, действующей на образец, помещенный в магнитное поле, а также вибрационный метод, позволяющий измерять магнитное поле, создаваемое намагниченным образцом.

Силовой метод имеет ряд ограничений, главным из которых является требование создания сильного магнитного поля, которое может влиять на магнитную структуру вещества.

Суть вибрационного метода и устройства для его реализации состоит в том, что намагниченный образец подвергают колебаниям с большой частотой в постоянном магнитном поле и регистрируют ЭДС с помощью измерительных детектирующих катушек. Для измерения магнитного поля применяют магнитометр Фонера [3] или СКВИД-магнитометр – так называемый сверхпроводниковый квантовый интерференционный датчик, основанный на эффекте Джозефсона [4], причем первый применяют главным образом в измерениях при комнатных температурах, а второй – при гелиевых.

1. Схема устройства и геометрия исследуемого образца

Для тестирования характеристик слабомagnetных материалов (в том числе магнитной восприимчивости) предлагаем относительно простое устройство, в котором в качестве измерителя магнитного поля используется прецизионный магнитометр ЯМР. Высокая точность измерений магнитного поля обеспечивается за счет того, что в зоне расположения датчика магнитометра ЯМР однородное магнитное поле создают как СПС, возбуждающий внешнее магнитное поле, так и исследуемый образец. Известно, что чем выше однородность магнитного поля, тем больше амплитуда и меньше ширина сигнала ЯМР, а следовательно, тем выше точность измерения магнитного поля.

С целью достижения высокой однородности магнитного поля соленоида в его обмотке выполнен корректирующий элемент внутреннего или наружного паза либо произведена токовая коррекция с использованием дополнительных сверхпроводниковых обмоток. Улучшенная однородность магнитного поля намагниченности исследуемого образца обеспечивается путем выбора его геометрии. Для этого образец выполнен в виде полого цилиндра, длина и наружный диаметр которого связаны между собой и с внутренним диаметром строгим заданным соотношением. Кроме того, длина и наружный диаметр образца заданы в приведенных к внутреннему диаметру относительных единицах. Такая геометрия образца является универсальной, поскольку для определения его длины и наружного диаметра необходимо задать только внутренний диаметр. Отметим также, что магнитометр ЯМР можно использовать для измерения магнитного поля в широком диапазоне температур – от гелиевой до комнатной.

Схема устройства для тестирования характеристик слабомagnetных материалов приведена на рисунке. В криостате 1 размещен СПС 2, в отверстии которого установлен датчик 3 магнитометра ЯМР 4. Образец 5 изготовлен в виде полого цилиндра и закреплен на штанге 6. Уплотнение 7 используется для герметизации штанги и датчика магнитометра в криостате.

Сверхпроводниковый соленоид служит для возбуждения сильного и однородного магнитного поля в области расположения датчика магнитометра ЯМР и исследуемого образца. Использование СПС в качестве источника сильного магнитного поля обусловлено тем обстоятельством, что применяемые конструкционные материалы, из которых изготавливают

узлы и детали соленоидов, находятся в аналогичных условиях – в сильном магнитном поле и при низких температурах.

Отметим, что если необходимо выполнить тестирование характеристик слабомагнитных материалов при комнатной температуре, то для возбуждения магнитного поля могут использоваться другие источники, например медные соленоиды, электромагниты с железным ярмом, магнитные системы на постоянных магнитах.

Тестирование магнитных характеристик слабомагнитных конструкционных материалов проводят следующим образом. В исходном положении исследуемый образец размещают в области слабого магнитного поля над СПС, а в его центре устанавливают датчик магнитометра ЯМР. В соленоид вводят ток от внешнего источника питания (на рисунке не показан) и возбуждают заданное значение магнитного поля H_0 . Его величину с высокой точностью измеряют магнитометром ЯМР. Далее образец с помощью штанги опускают вниз и устанавливают в центре СПС.

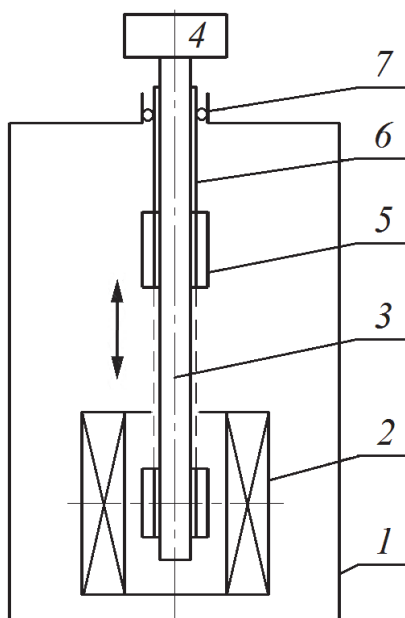


Рис. Схема устройства для тестирования характеристик слабомагнитных материалов

Образец равномерно намагничивается в однородном магнитном поле СПС и создает собственное магнитное поле H . Магнитометром ЯМР измеряют суммарное магнитное поле соленоида и образца ($H_0 - H$), из которого определяют магнитное поле намагниченного образца. Знак «минус» перед H означает, что поле образца направлено в противоположную сторону относительно поля СПС.

С другой стороны, выражение для магнитного поля намагниченного образца имеет вид

$$H = \chi H_0 F_0(\alpha, \beta). \quad (1)$$

Здесь χ – магнитная восприимчивость; $F_0(\alpha, \beta)$ – форм-фактор образца, зависящий от его геометрических размеров, где $\alpha = D/d$ – приведенный наружный диаметр (D, d – соответственно наружный и внутренний диаметры), $\beta = l/d$ – приведенная длина (l – длина образца).

Из выражения (1) определяем магнитную восприимчивость:

$$\chi = H / H_0 F_0(\alpha, \beta). \quad (2)$$

Найдем условие, при котором образец будет создавать магнитное поле повышенной однородности. Магнитное поле намагниченности образца (полого цилиндра) вдоль его оси Z можно записать в виде степенного ряда:

$$H_z(r, \theta) = M_z \left[F_0(\alpha, \beta) + F_2(\alpha, \beta) P_2(\cos \theta) \left(\frac{r}{\alpha} \right)^2 + F_4(\alpha, \beta) P_4(\cos \theta) \left(\frac{r}{\alpha} \right)^4 + \dots \right], \quad (3)$$

где M_z – намагниченность материала образца; r – радиус-вектор до заданной точки; $F_0(\alpha, \beta)$, $F_{2n}(\alpha, \beta)$ – коэффициенты, которые зависят от геометрических размеров образца, при этом $F_2(\alpha, \beta) > F_4(\alpha, \beta)$; $P_{2n}(\cos \theta)$ – полиномы Лежандра, описывающие зависимость членов разложения ряда от полярного угла θ ; $n = 1, 2, 3$ и т.д.

Коэффициент $F_0(\alpha, \beta)$ (форм-фактор образца) определяем по формуле

$$F_0(\alpha, \beta) = \beta \left[\frac{1}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}} - \frac{1}{\sqrt{1 + \beta^2}} \right]. \quad (4)$$

Выражения для коэффициентов $F_2(\alpha, \beta)$ и $F_4(\alpha, \beta)$ приведены в [6]. Форм-фактор $F_0(\alpha, \beta)$ определяет абсолютную величину магнитного поля намагниченности в центре образца, а коэффициенты $F_2(\alpha, \beta)$, $F_4(\alpha, \beta)$ и т.д. характеризуют отклонение магнитного поля вдоль оси Z от поля в центре. Иными словами, ими определяется степень неоднородности магнитного поля образца на заданной длине.

По аналогии с СПС для повышения однородности магнитного поля образца в теле последнего можно выполнить корректирующий элемент, однако это усложняет конструкцию и процесс изготовления образца. Нами найдено другое решение, которое заключается в следующем. Если приведенные размеры α и β образца в виде полого цилиндра удовлетворяют условию

$$\beta^2 = (\alpha^2 - \alpha^{4/5}) / (\alpha^{4/5} - 1), \quad (5)$$

то этот образец создает магнитное поле намагниченности повышенной однородности ввиду того, что в выражении (3) наибольший по абсолютной величине квадратичный член разложения поля в ряд $F_2(\alpha, \beta)$ равен нулю [6]. Такое возрастание однородности магнитного поля образца вызывает увеличение точности измерения магнитного поля магнитометром ЯМР и, следовательно, точности измерения магнитной восприимчивости слабомагнитных материалов.

Измерения магнитной восприимчивости проводили на двух образцах из конструкционной немагнитной нержавеющей стали марки 12X18H10T. Первый был выполнен из круглой стальной заготовки с диаметром отверстия 15 mm, наружным диаметром 24 mm, длиной 25 mm. Второй образец был вырезан из трубы с наружным диаметром 24 mm, диаметром отверстия 20 mm и длиной 26.5 mm.

Магнитную восприимчивость измеряли в магнитном поле 5 Т с однородностью $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ arb. unit на длине 25 mm вдоль оси. У первого образца магнитная восприимчивость составила $\sim 4.2 \cdot 10^{-4}$, у второго $\sim 4 \cdot 10^{-4}$, что с приемлемой степенью точности совпадает с результатами работы [4], в которой применяли аустенитную нержавеющую сталь.

2. Применение устройства для тестирования магнитных характеристик продуктов магнитной сепарации

Разработанное устройство также может быть использовано для измерения магнитных характеристик некоторых других слабомагнитных материалов. К этим материалам относятся полезные ископаемые, такие как уголь, в состав которого в качестве примесей входят железосодержащие соединения (пириты FeS, FeS₂), некоторые составляющие золы (MnO, TiO, Fe₂O₃), каолины, содержащие окислы железа, и др. Созданное устройство мы применяли как прибор для проведения экспресс-анализа по определению намагниченности исходных продуктов и продуктов магнитной сепарации при отработке технологических режимов обогащения углей высокоградиентным магнитным сепаратором, т.е. когда требуется быстро и оперативно измерять магнитные характеристики продуктов сепарации.

Пробу (образец) угля или каолина в виде мелкодисперсного ($\leq 100 \mu\text{m}$) порошка засыпали в специальный контейнер из немагнитного материала, размеры которого выбраны согласно выражению (5). В качестве источника магнитного поля использовали медный соленоид или электромагнит с железным ярмом. Соленоид, охлажденный до температуры жидкого азота, в отверстии 42 mm создавал магнитное поле 0.4 Т, а электромагнит в зазоре 40 mm между полюсами диаметром 250 mm – поле 1.1 Т. Для определения магнитного поля, наряду с магнитометром ЯМР, применяли измеритель поля на базе датчика Холла.

По результатам измерения магнитной восприимчивости проб угля и каолина косвенно определяли эффективность магнитной сепарации по вместимости железосодержащих соединений в исходных продуктах и продуктах сепарации. Заметим, что традиционно выполняемые физико-химические анализы проб исходных продуктов и продуктов магнитной сепарации очень дорогие, занимают много времени и выполняются в специализированных лабораториях.

В заключение отметим, что если необходимо повысить точность измерений, то в первую очередь следует улучшить однородность магнитного поля соленоида, например, до уровня $\sim (10^{-5} - 10^{-6})$ arb. unit в объеме образца, что достигается за счет использования сверхпроводниковых обмоток компенсации градиентов магнитного поля СПС [7].

Выводы

1. Описано устройство для тестирования характеристик слабомагнитных конструкционных материалов, в том числе магнитной восприимчивости, а также принцип его действия. В качестве измерителя магнитного поля использован прецизионный измеритель магнитного поля – магнитометр ЯМР.

2. Для повышения точности измерений магнитного поля образца последний выполнен в виде полого цилиндра, размеры которого выбраны из условия получения однородного магнитного поля.

3. Исследования показали, что разработанное устройство позволяет измерять магнитную восприимчивость слабомагнитных материалов на уровне $\sim 10^{-4}$ и меньше.

1. Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, Д.О. Федюк, ПТЭ № 4, 94 (2022).
2. Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, А.Я. Лаптиенко, Д.О. Федюк, ПТЭ № 3, 95 (2021).
3. А.М. Костышин, И.И. Сыч, Г.А. Такзей, в сб.: Физические основы исследований металлов, Киев, Наукова думка (1981), с. 31–36.
4. В.М. Ажажа, В.А. Десненко, А.С. Ожигов, Ж.С. Ажажа, И.В. Свечкарев, В.В. Федорченко, Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение № 4, 241 (2009).
5. А.А. Глущенко, А.Я. Лаптиенко, Н.Н. Карагай, В.И. Курочкин, Измерительная техника № 6, 56 (1984).
6. А.с. № 1420494, МКИ³ G 01 N 24/08, G 01 R 33/04. Способ измерения магнитной восприимчивости слабомагнитных материалов, В.В. Сухой, Н.В. Таряник, А.Я. Лаптиенко, В.В. Шапаренко.
7. В.Б. Назаров, В.А. Забродин, И.С. Краинский, Л.Н. Гальперин, ПТЭ № 5, 208 (1971).

N.V. Taryanik, D.V. Varyukhin, V.N. Solenyi

TESTING OF CHARACTERISTICS OF WEAK-MAGNETIC CONSTRUCTIONAL MATERIALS

A device for testing of characteristics of weak-magnetic constructional materials (including magnetic susceptibility) is described. Magnetic field is measured with a precision instrument that is magnetometer of nuclear magnetic resonance (NMR). High accuracy is provided by the fact that uniform magnetic field is formed by both superconducting solenoid (SCS) generating external magnetic field and the tested hollow-type cylinder-shaped sample. The length and the external diameter are reported in arbitrary units as fractions of the inner diameter.

Keywords: superconducting solenoid, magnetic field, material characteristics, magnetic susceptibility, magnetization and magnetic field of a magnetized sample, NMR magnetometer

Fig. Scheme of the device for testing of characteristics of weak-magnetic materials

**Правила оформления рукописей для авторов журнала
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на цифровом носителе либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: ftvd_donetsk@mail.ru

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотации, ключевые слова, список литературы, подрисуночные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов;
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

Название статьи должно быть кратким, но информативным. Недопустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

Размерности физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

2. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

3. Формулы следует набирать в редакторе уравнений. *Все индексы должны быть на английском языке. Экспоненту следует обозначать как «exр», а не как «е» в степени.*

4. Рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям,

должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на $\frac{1}{2}$ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. *Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.*

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (с указанием авторов и названия статьи) на русском и английском языках на отдельных страницах.

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) на русском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

7. Список литературы приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

А.Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. 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 *М.В. Сноведская*

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»
«Физика и техника высоких давлений»

Издатель: ФГБНУ ДонФТИ
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 283048
Св. № 000102, сер. ААА, 15.02.2017 г.

Подп. в печать 29.06.2023 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 10.68. Уч.-изд. л. 10.86. Тираж 100 экз. Зак. № . Цена свободная.