

# Содержание

УРБАНОВИЧ В.С., ТИМОФЕЕВА И.И., ВАСИЛЬКОВСКАЯ М.А., МАЛИКИНА Т.Л. Физико-механические свойства композитов TiB <sub>2</sub> -
-ТаВ <sub>2</sub> , спеченных при высоких давлениях
<i>МЕТЛОВ Л.С.</i> Особенности сегнетоэлектрических фазовых переходов в перовскитах
<i>ХАЧАТУРОВА Т.А., БУТЬКО В.Г., ГУСЕВ А.А.</i> Сравнительный ана- лиз электронных свойств стишовита и альфа-кристобалита наномет- ровых толщин
РУМЯНЦЕВ В.В., ФЕДОРОВ С.А., РЫБАЛКА А.Е., ГЛАДИЛИН О.А. Эффект размерного квантования нанообъектов
АБРАМОВ В.С. Спонтанная деформация и некоторые особенности когерентных эффектов на квазичастицах
ЧЕРВИНСКИЙ Д.А., ХРИСТОВ А.В., ШЕЛЕСТ В.В. Нетрадицион- ные соотношения между полным набором термодинамических ко- эффициентов, полученных исходя из их прямого определения
© Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, 2024

НИКОЛАЕНКО Ю.М., ЭФРОС Н.Б., САМОЙЛЕНКО З.А., ПУ- ШЕНКО Е И ЛЬЯЧЕНКО Т.А. МЕЗИН Н.И. Влияние паров волы и	
летучих жидкостей на поверхностную проводимость поликристал-	
лического образца Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7	7
ИЗОТОВ А.И., ШАЛАЕВ Р.В., СИРОТКИН В.В., ВАРЮХИН В.Н. Исследование термоэлектрических свойств перехода металл- -углеродная пленка	2
ПОЛИЩУК В.С., АЛЁХОВ Ю.А., ПЕРЕСАДЧЕНКО А.Н. Влияние формы зерна композитного магнитно-абразивного порошка на про- изводительность и качество магнитно-абразивной обработки	7
<i>ГРЕБНЕВА Е.А.</i> Механизм образования редких таутомерных форм урацила и аденина при облучении одноцепочечной РНК9	6
РЯБИЧЕВА Л.А., КОСТРУБ О.М. Применение жесткопластической модели деформирования к анализу прямого выдавливания порошковых заготовок	5
<i>ТАРЯНИК Н.В., ВАРЮХИН Д.В., ПРОКОФЬЕВА Л.Н.</i> Способ изго- товления сверхпроводниковой магнитной системы с повышенной однородностью магнитного поля	3

# Contents

URBANOVICH V.S., TIMOFEEVA I.I., VASILKOVSKAYA M.A., MAL- IKINA T.D. Physical and mechanical features of the TiB <sub>2</sub> –TaB <sub>2</sub> compo-	
sites sintered under high pressure	5
METLOV L.S. Specific features of ferroelectric phase transitions in per- ovskites	. 16
KHACHATUROVA T.A., BUT'KO V.G., GUSEV A.A. Comparative anal- ysis of the electronic properties for stishovite and alpha-cristobalite of nanometer thickness.	. 24
RUMYANTSEV V.V., FEDOROV S.A., RYBALKA A.E., GLADILIN O.A. Effect of size quantization of nanoobjects	. 32
ABRAMOV V.S. Spontaneous deformation and some features of coherent effects on quasiparticles	. 41
CHERVINSKII D.A., HRISTOV A.V., SHELEST V.V. Non-traditional rela- tions between the complete set of thermodynamic coefficients obtained by the direct determination	. 55

NIKOLAENKO Yu.M., EFROS N.B., SAMOILENKO Z.A., PUSHENKO Ye.I., DYACHENKO T.A., MEZIN N.I. Effect of water vapor and volatile liquids on surface conductivity of a polycrystal sample of Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>IZOTOV A.I., SHALAEV R.V., SIROTKIN V.V., VARYUKHIN V.N.</i> Study of the thermoelectric properties of the metal–carbon film junction
<i>POLISHCHUK V.S., ALEKHOV Yu.A., PERESADCHENKO A.N.</i> Effect of the grain shape of a composite magnetic abrasive powder on the productivity and quality of magnetic abrasive treatment
<i>GREBNEVA H.A.</i> Mechanism for the formation of rare tautomeric forms of uracil and adenine under irradiation of single-stranded RNA with UV light96
<i>RYABICHEVA L.A., KOSTRUB O.M.</i> Application of a model of rigid- plastic deformation to the analysis of direct extrusion of powder billets105
<i>TARYANIK N.V., VARYUKHIN D.V., PROKOFIEVA L.N.</i> Method of production of a superconducting magnetic system characterized by advanced uniformity of magnetic field

PACS: 81.20.Ev

В.С. Урбанович, И.И. Тимофеева, М.А. Васильковская, Т.Д. Маликина

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ТіВ2–ТаВ2, СПЕЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

Статья поступила в редакцию 27 февраля 2024 года

Исследованы физико-механические свойства керамических композитов  $TiB_2$ - $TaB_2$  различного состава, спеченных в условиях высоких давлений (2.5 и 4 GPa) и температур (1500–1900 °C). Установлены режимы получения максимальных значений плотности, прочности на сжатие, твердости и трещиностойкости композитов. Методом рентгеновской дифракции изучен фазовый состав композитов. Обнаружено появление новой обедненной бором фазы  $Ta_3B_4$  с орторомбической структурой в результате взаимодействия диборидов титана и тантала и предложен механизм ее образования.

Ключевые слова: композиты TiB<sub>2</sub>-TaB<sub>2</sub>, спекание при высоких давлениях, плотность, твердость, трещиностойкость, прочность на сжатие

## Введение

В настоящее время растет интерес к сверхтугоплавким керамическим материалам на основе соединений с температурой плавления выше 2000–3000°С и к методам их получения [1,2]. Дибориды переходных металлов групп IVa и Va относятся к таким материалам. Они имеют высокую твердость, тугоплавкость, жаропрочность, высокие модули упругости. Это сделало их привлекательными для использования в различных областях техники в качестве как конструкционных, так и инструментальных материалов [3]. Трудности получения плотных керамических изделий на основе данных соединений обычными методами спекания связаны с их высокой температурой плавления и низкими коэффициентами самодиффузии. Кроме того, при этом происходит интенсивный рост зерна, приводящий к снижению физикомеханических характеристик керамических материалов.

При спекании порошков диборидов переходных металлов групп IVa и Va в условиях высоких давлений можно изготовить высокоплотную керамику без применения активирующих добавок и наиболее полно реализовать ее потенциально высокие свойства в готовых изделиях. За счет мелкозернистой структуры такая керамика обладает сочетанием повышенной твердости и пониженной хрупкости [4–8]. Как отмечается в работе [9], в процессе обогащения двухфазного сплава боридом с менее прочными связями зерна измельчаются. Наши исследования по спеканию под высоким давлением по-

© В.С. Урбанович, И.И. Тимофеева, М.А. Васильковская, Т.Д. Маликина, 2024

рошков указанных соединений [6–8] продемонстрировали, что самой высокой пластичностью обладают образцы диборида тантала, а наиболее высокой твердостью – диборида титана.

Следует отметить, что среди металлов IVa и Va групп энергия активации самодиффузии титана наименьшая – 201 kJ/mol, а для тантала ее величина наибольшая – 421 kJ/mol [10]. При этом на заключительной стадии уплотнения при спекании под высоким давлением согласно нашим данным [11] энергия активации уплотнения диборида титана составляет 200 kJ/mol. Это позволило сделать вывод о том, что на заключительной стадии спекания преобладающим механизмом переноса массы является пластическое течение в сочетании с диффузией по вакансиям в металлической подрешетке.

Различие атомных радиусов тантала и титана минимально (всего 2%) по сравнению с другими диборидами переходных металлов указанных групп. Авторы [12] установили неограниченную взаимную растворимость  $TiB_2$  и  $TaB_2$  при температуре  $3000 \pm 100^{\circ}$ С. При этом быстрый нагрев порошковых прессовок осуществляли путем прямого пропускания через них сильного электрического тока в атмосфере гелия. Непрерывный ряд твердых растворов в системе  $TiB_2$ — $TaB_2$  согласно [13] формируется уже при температуре 1300°С. До настоящего времени эта система при высоких давлениях не исследовалась.

Цель данной работы – изучение взаимодействия фаз в системе TiB<sub>2</sub>–TaB<sub>2</sub> и физико-механических свойств композитов на их основе в зависимости от состава материала и режимов спекания в условиях высоких давлений.

## Методика эксперимента

Исходными материалами служили микропорошки диборидов титана и тантала (ч) мелкозернистых фракций, изготовленные на Донецком заводе химреактивов. Электронные микрофотографии частиц порошков представлены на рис. 1.



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические изображения частиц порошков диборидов титана (*a*) и тантала (б)

Наибольшее количество частиц порошка TiB<sub>2</sub> имели размер 3–4 µm, а размер частиц порошка TaB<sub>2</sub> не превышал 0.5 µm. Смеси, содержащие 15, 30, 40, 50, 60, 70, 85 wt% TaB<sub>2</sub>, готовили, тщательно перемешивая исходные порошки десятикратным просеиванием на сите с размером ячейки 56 µm.

Образцы изготавливали по методике, описанной в [6]. Заготовки диаметром 5 mm и высотой 5 mm спекали на прессовой установке ДО-137А усилием 5 MN в аппарате высокого давления типа «наковальни с углублениями» со ступенчатой рабочей поверхностью [14]. Величины давления составляли 2.5 и 4 GPa, интервал температур – 1500–1900°C, время спекания – до 15 min. Для изоляции порошковых заготовок от графитового нагревателя использовали графитоподобный нитрид бора.

Методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде определяли плотность спеченных образцов. Анализ фазового состава композитов осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 с монохроматизированным Си  $K_{\alpha}$ -излучением (шаг 0.03°, экспозиция 3 s). Пиролитический графит служил монохроматором. Твердость по Виккерсу HV1 и трещиностойкость  $K_{1c}$  композитов TiB<sub>2</sub>–TaB<sub>2</sub> измеряли на микротвердомере МНТ-240 фирмы «LECO» (США) при нагрузке 9.81 N. Трещиностойкость рассчитывали по формуле  $K_{1c} = 0.075P/a^{3/2}$ , где P – нагрузка на индентор, a – длина трещины от центра отпечатка [15].

Прочность на сжатие определяли по усилию разрушения образцов в условиях одноосного сжатия при комнатной температуре. Испытания проводили на разрывной машине марки 70 М 2.5/91 со шкалой С (усилие до 1200 kgf), используя специальное приспособление, в котором была предусмотрена параллельность торцов нажимных пуансонов. Цилиндрические образцы шлифовали с обоих торцов для придания им параллельности. Шлифование по цилиндрической боковой поверхности осуществляли на бесцентрошлифовальном станке МФ63АП. Испытуемый образец диаметром 2.6 mm и высотой 4.2 mm устанавливали вертикально между торцами нажимных пунсонов из твердого сплава ВК6, свободно перемещающихся в осевом отверстии стальной матрицы из закаленной стали ШХ15. Между торцами пуансонов и образца располагали прокладки из никелевой фольги толщиной 0.05 mm. Скорость нагружения составляла 100 MPa/s. Прочность на сжатие вычисляли как отношение нагрузки, при которой происходит разрицение образца, к площади его поперечного сечения.

### Результаты и обсуждение

Влияние содержания диборида тантала на плотность спеченных образцов композитов  $TiB_2$ — $TaB_2$  до и после шлифовки, а также на их прочность на сжатие показано на рис. 2 [16,17]. Как видим, данные по плотности образцов до и после их шлифовки совпадают, что свидетельствует об однородности распределения плотности композитов по объему. Здесь же приведены расчетные значения плотности композитов для беспористого состояния в зависимости от состава. Из сравнения расчетных и экспериментальных значений плотности следует, что различие их наблюдается при содержании  $TaB_2$  более 50 wt% и с его увеличением оно возрастает. Зависимость прочности на сжатие композитов  $TiB_2$ — $TaB_2$  от состава немонотонная, максимальное значение 2200 MPa получено при содержании 30—50 wt%  $TaB_2$ . Снижение прочности композитов при более высоком содержании  $TaB_2$  коррелирует с увеличением различия расчетных и экспериментальных видением различия расчетных и экспериментальных высоком содержании  $TaB_2$  коррелирует с увеличением различия расчетных и экспериментальных пористости.



**Рис. 2.** Зависимости плотности  $\rho$  и прочности на сжатие о спеченных образцов композитов TiB<sub>2</sub>–TaB<sub>2</sub> от их состава:  $\circ$ ,  $\triangle$  – соответственно до ( $\emptyset$  5 × 5 mm) и после ( $\emptyset$  2.6 × 4.2 mm) шлифовки;  $\Box$  – расчетные значения. Режим спекания: давление 4 GPa, температура 1600°C, выдержка 1 min

На рис. 2 представлены максимальные значения прочности полученных образцов из 6 спеченных для каждого состава. Следует отметить, что образцы с содержанием 70–85 wt% TaB<sub>2</sub> не удалось изготовить требуемых размеров для проведения испытаний на прочность ввиду их раскола при спекании.

Зависимости относительной плотности  $p_{rel}$ , пористости p, твердости HV1 и трещиностойкости  $K_{1c}$  композитов, спеченных в течение 3 min при давлении 4 GPa и температуре 1900°C, от их состава приведены на рис. 3 [16,17]. Наиболее высокие значения твердости до 21 GPa и трещиностойкости до 6.5 MPa·m<sup>1/2</sup> имеют композиты с содержанием 30 wt% TaB<sub>2</sub>. Эти результаты коррелируют с данными по прочности композитов такого же состава на рис. 2.





**Рис. 3.** Зависимости относительной плотности  $p_{rel}$  ( $\circ$ ) и пористости p ( $\Box$ ) (a), твердости HV1 ( $\triangle$ ) и трещиностойкости  $K_{1c}$  ( $\diamond$ ) ( $\delta$ ) спеченных образцов композитов TiB<sub>2</sub>-TaB<sub>2</sub> от их состава. Режим спекания: давление 4 GPa, температура 1900°С, выдержка 3 min

Таким образом, композиты  $TiB_2-30$  wt%  $TaB_2$  отличаются более высокими значениями физико-механических свойств: прочности, твердости и трещиностойкости. Отметим также, что 30 wt%  $TaB_2$  соответствуют 13.3 vol.%. Поэтому можно полагать, что более пластичный диборид тантала в этом композите выполняет функции связующего для более твердой и хрупкой фазы  $TiB_2$ . Представлялось целесообразным исследовать влияние режимов спекания на свойства композита этого состава более детально.

Таблица 1

Tsint, °C	ρ, g/cm <sup>3</sup>	HV1, GPa	$K_{1c}$ , MPa·m <sup>1/2</sup>
1500	5.309	$19.34 \pm 1.37$	$4.53\pm3.06$
1550	5.348	$18.69\pm0.86$	$6.08\pm0.23$
1600	5.368	$20.18\pm0.35$	$5.82\pm0.58$
1650	5.372	$21.37 \pm 1.02$	$5.80\pm0.50$
1700	5.378	$20.97\pm0.82$	$4.33\pm0.30$
1800	5.396	$21.26 \pm 0.67$	$4.48\pm0.20$
1900	5.421	$24.54 \pm 2.01$	$6.07\pm2.18$

Влияние температуры спекания *T*<sub>sint</sub> на плотность ρ, твердость HV1 и трещиностойкость *K*<sub>1c</sub> композита TiB<sub>2</sub>–30 wt% TaB<sub>2</sub> (4 GPa, 15 min)

Значения плотности, твердости и трещиностойкости образцов композита TiB<sub>2</sub>–30 wt% TaB<sub>2</sub>, спеченных при температурах 1500–1900°C в течение 15 min, приведены в табл. 1. Как видим, с ростом температуры спекания в указанном интервале плотность композита повышается до значения 5.421 g/cm<sup>3</sup>, что соответствует относительной плотности 96.8%. При температуре спекания 1900°C твердость композита достигает максимальной величины HV1 = 24.54 ± 2.01 GPa при достаточно высоком значении трещиностойкости  $K_{1c} = 6.07 \pm 2.18$  MPa·m<sup>1/2</sup>. Следует отметить большую погрешность определения указанных величин. Приведенные значения твердости и трещиностойкости коррелируют с данными на рис. 3,6.

Результаты измерений физико-механических свойств образцов композита TiB<sub>2</sub>–30 wt% TaB<sub>2</sub>, полученных при температуре 1900°C с различной длительностью спекания при давлениях 2.5 и 4 GPa, представлены в табл. 2 [16,17]. Видно, что с увеличением времени спекания от 3 до15 min независимо от давления имеется тенденция к незначительному уменьшению плотности. Твердость и трещиностойкость образцов композита, полученных при давлении 4 GPa, практически не зависят от времени спекания и остаются соответственно на уровнях около 21 GPa и 5.58–6.68 МPa·m<sup>1/2</sup>. Наилучшее сочетание твердости (HV1 = 22.85 ± 0.65 GPa) и трещиностойкости ( $K_{1c}$  = 7.68 ± ± 0.62 MPa·m<sup>1/2</sup>) обнаружено у композита, спеченного при давлении 2.5 GPa.

Таблица 2

P, GPa	τ, min	ρ, g/cm <sup>3</sup>	HV1, GPa	$K_{1c}$ , MPa·m <sup>1/2</sup>
	1	5.328	$20.12\pm1.70$	$5.73\pm0.27$
2.5	3	5.372	$21.78\pm0.98$	$6.54\pm0.22$
2.5	7	5.338	$22.85\pm0.65$	$7.68\pm0.62$
	15	5.335	$19.80 \pm 1.48$	$7.35\pm0.35$
	3	5.367	$21.02\pm0.65$	$6.68\pm0.66$
4.0	7	5.344	$21.29\pm0.37$	$5.58\pm0.46$
	15	5.319	$21.15 \pm 1.02$	$6.19\pm0.42$

Влияние давления P и времени спекания  $\tau$  на плотность  $\rho$ , твердость HV1 и трещиностойкость  $K_{1c}$  композита TiB<sub>2</sub>–30 wt%TaB<sub>2</sub> ( $T_{sint} = 1900^{\circ}$ C) [16,17]

С целью выяснения, проходит ли взаимодействие между диборидами титана и тантала в условиях эксперимента, порошки  $TiB_2$  и  $TaB_2$  спекали отдельно друг от друга [16,17]. После спекания порошка  $TiB_2$  при давлении 2.5 GPa и температуре 1900°C на дифрактограмме спеченного образца наблюдается одна исходная фаза –  $TiB_2$ . Порошок  $TaB_2$  спекали при давлении 2.5 GPa и температурах 1600 и 1900°C, а также при давлении 4 GPa и температуре 1900°C. Во всех случаях на дифрактограммах имеются линии отражения от одной фазы –  $TaB_2$ . При давлении 4 GPa и температуре 1900°C заметно уменьшение периодов решетки этой фазы (табл. 3).

Таблица 3

Параметры решетки ооразцов ТаВ2	, спеченных
при T <sub>sint</sub> = 1900°С и давлениях 2.4	5 и 4 GPa

-

	Параметры решетки, nm		
<i>F</i> sint, GPa	а	С	
Исходный порошок	0.3096	0.3227	
2.5	0.3088	0.3258	
4.0	0.3086	0.3255	

На рис. 4–6 представлены дифрактограммы образцов TiB<sub>2</sub>–TaB<sub>2</sub> различного состава, а также образцов композита TiB<sub>2</sub>–30 wt% TaB<sub>2</sub>, спеченных в различных условиях. Для всех образцов различного состава, спеченных при давлении 4 GPa и температуре 1900°C, новых фаз не обнаружено (рис. 4).

Рентгенофазовый анализ композитов TiB<sub>2</sub>–30 wt% TaB<sub>2</sub> показал (рис. 5, 6), что в компактных образцах, спеченных при высоких давлениях и температурах, помимо исходных гексагональных фаз TiB<sub>2</sub> и TaB<sub>2</sub>, появляется новая фаза с орторомбической структурой – Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub>. Она возникает вследствие взаимодействия диборидов тантала и титана, так как при спекании одного TaB<sub>2</sub> в аналогичных условиях эта фаза не обнаружена. При давлении 4 GPa максимальное количество (судя по интенсивности рентгеновских линий отражений) фазы Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> наблюдается при 1700°С, при температуре выше 1700°С ее количество уменьшается, а при 1300°С она не видна. У фазы TiB<sub>2</sub> отсутствует заметное изменение межплоскостных расстояний и параметров решетки, однако обращает на себя внимание уширение линий. На периоды решетки TaB<sub>2</sub> влияет формирование фазы Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub>. При ее образовании происходит обеднение диборида тантала бором.



Рис. 4. Дифрактограммы композитов  $TiB_2$ – $TaB_2$  различного состава, спеченных при давлении 4 GPa и температуре 1900°C с выдержкой 3 min. Содержание TaB<sub>2</sub>, %:  $I - 15, 2 - 30, 3 - 50, 4 - 70; \circ - TiB_2, \triangle - TaB_2$ 



Рис. 5. Дифрактограммы композита TiB<sub>2</sub>–30 wt% TaB<sub>2</sub>, спеченного при давлении 4 GPa с выдержкой 15 min при разных температурах, °C:  $l = 1500, 2 = 1600, 3 = 1700, 4 = 1800, 5 = 1900; \circ = TiB_2, \bigtriangleup = TaB_2, \bigtriangledown = TaB_4$ 



**Рис. 6.** Дифрактограммы композита TiB<sub>2</sub>–30 wt% TaB<sub>2</sub>, спеченного при давлении 2.5 GPa и температуре 1900°C с различной выдержкой, min: l - 1, 2 - 3, 3 - 7;  $\circ - \text{TiB}_2$ ,  $\bigtriangleup - \text{TaB}_2$ ,  $\bigtriangledown - \text{TaB}_2$ ,  $\bigtriangledown - \text{Ta}_3$ B<sub>4</sub>

Новая фаза Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> формируется вследствие диффузии атомов бора по междоузлиям, что, в свою очередь, влияет на происходящие на узлах решетки диффузионные процессы. В результате происходит перестройка структуры гексагональной фазы TaB<sub>2</sub> в орторомбическую Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub>. Такая перестройка при высоких давлениях и температурах вызвана тем, что система стремится перейти в новое состояние равновесия. В условиях высоких давлений этому благоприятствует и тот факт, что плотность у Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> выше, чем у TaB<sub>2</sub>. В диборидах тантала и титана связь между атомами бора осуществляется гибридными  $sp^2$ -орбиталями, причем *p*-орбитали атомов бора перекрываются *s*- и *d*-орбиталями переходных металлов титана и тантала. Поскольку связь Ti-B сильнее, чем Ta-B [18,19], на контакте этих частиц часть атомов бора из TaB<sub>2</sub> сильнее взаимодействует с атомами титана в TiB<sub>2</sub>. Как следствие, на поверхности частиц фазы TaB<sub>2</sub>, граничащих с TiB<sub>2</sub>, часть атомов бора диффундирует в междоузлия титана, образуя фазу Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> на поверхности частиц диборида тантала, откуда ушла часть атомов бора. Образующиеся структурные вакансии изменяются в результате одновременного воздействия давления и температуры, что и определяет температурные границы существования фазы Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> под давлением. Видимо, высокие давления и температуры (до 1900°C) препятствуют формированию межузельных вакансий в подрешетке титана, а следовательно, и диффузии бора.

## Выводы

Проведено исследование взаимодействия в системе диборидов TiB<sub>2</sub>–TaB<sub>2</sub>. Изучены физико-механические свойства композитов с содержанием 15–90 wt% TaB<sub>2</sub>, спеченных в условиях высоких давлений (2.5 и 4 GPa) и температур (500–1900°С). Показано, что максимальной прочностью на сжатие (2200 MPa) обладают композиты с содержанием 30–50 wt% TaB<sub>2</sub>. Установлено, что образцы композита с содержанием 30 wt% TaB<sub>2</sub>, спеченные при давлении 2.5 GPa, имеют наилучшее сочетание твердости (HV1 = 22.9 ± 0.7 GPa) и трещиностойкости ( $K_{1c} = 7.7 \pm 0.6$  MPa·m<sup>1/2</sup>). Обнаружено формирование новой обедненной бором фазы Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> с орторомбической структурой вследствие взаимодействия компонентов. Предложен механизм ее образования.

- 1. E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmy, The Electrochemical Society Interface, Winter 2007, pp. 30–36.
- 2. W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, Scripta Mater. 129, 94 (2017).
- 3. П.С. Кислый, Н.И. Боднарук, М.С. Боровикова и др., Керметы, Наукова думка, Киев (1985).
- 4. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, Т.П. Урбан, А.А. Войтенко, Сверхтвердые и тугоплавкие материалы: Сб. науч. тр., П.С. Кислый (ред.), ИСМ, Киев (1982), с. 12–17.
- 5. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, А.И. Олехнович, А.А. Войтенко, Сверхтвердые материалы № 6, 34 (1987).
- 6. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, Т.И. Леонович, Порошковая металлургия № 7, 3 (1987).
- В.С. Урбанович, Техника и технологии высоких давлений. Сб. научн. докл., А.М. Мазуренко, В.М. Добрянский (ред.), Ураджай, Минск (1990), с. 143–151.
- 8. V.S. Urbanovich, V.B. Shipilo, Key Eng. Mater. 132–136, 1027 (1997).

- 9. Г.В. Самсонов, К.И. Портной, Сплавы на основе тугоплавких соединений, Оборонгиз, Москва (1961).
- 10. Г.В. Самсонов, И.Ф. Прядко, Л.Ф. Прядко, Конфигурационная модель вещества, Наукова думка, Киев (1971).
- 11. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, А.И. Олехнович, Сверхтвердые материалы № 6, 27 (1989).
- 12. B. Post, F. Glaser, D. Moskowitz, Acta Metall. 2, 20 (1954).
- 13. Ю.Б. Кузьма, Н.Ф. Чабан, Двойные и тройные системы, содержащие бор: Справочник, Металлургия, Москва (1990).
- 14. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, В.М. Кучинский, Весці АНБ. Сер. фіз.тэхн. навук **1**, 42 (1994).
- 15. Р.А. Андриевский, И.И. Спивак, Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник, Металлургия, Челябинск (1989).
- 16. В.С. Урбанович, И.И. Тимофеева, М.А. Васильковская, Т.Д. Маликина, Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. VIII Междунар. науч. конф. (Минск, 24–28 сентября 2018). Т. 3, Ковчег, Минск (2018), с. 273–276.
- 17. В.С. Урбанович, М.А. Васильковская, Т.Д. Маликина, И.И. Тимофеева, Перспективные материалы и технологии. Материалы международного симпозиума, Минск, 23–27 августа 2021 г., В.В. Рубаник (ред.), Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации, Минск (2021), с. 368–370.
- 18. Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, Л.Д. Пешев, Высокотемпературные бориды, Металлургия, Москва (1991).
- 19. G.V. Samsonov, B.A. Kovenskaya, in book: Boron and Refractory Borides, V.I. Matkovich (Ed.), Springer-Verlag (1977), pp. 19–30.

V.S. Urbanovich, I.I. Timofeeva, M.A. Vasilkovskaya, T.D. Malikina

## PHYSICAL AND MECHANICAL FEATURES OF THE TiB2–TaB2 COMPOSITES SINTERED UNDER HIGH PRESSURE

The physical and mechanical features of ceramic composites of varied composition  $TiB_2-TaB_2$  sintered under high pressure (2.5 and 4 GPa) and temperature (1500–1900°C) are studied. The modes of processing are established that provide the maximum density, compressive strength, hardness and fracture toughness of composites. The phase composition was tested by X-ray diffraction method. The emergence of a new boron-depleted Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> phase with an orthorhombic structure as a result of the interaction of titanium and tantalum diborides has been established, and a mechanism for its formation has been proposed.

**Keywords:** TiB<sub>2</sub>–TaB<sub>2</sub> composites, high pressure sintering, density, hardness, fracture toughness, compressive strength

Fig. 1. Electron microscopic images of titanium (a) and tantalum ( $\delta$ ) diboride powder particles

**Fig. 2.** Composition dependences of density  $\rho$  and compressive strength  $\sigma$  of the sintered samples of TiB<sub>2</sub>–TaB<sub>2</sub> composites:  $\circ$ ,  $\triangle$  – before ( $\emptyset$  5 × 5 mm) and after ( $\emptyset$  2.6 × 4.2 mm) grinding, respectively;  $\Box$  – calculated values. Sintering mode: pressure 4 GPa, temperature 1600°C, holding time 1 min

**Fig. 3.** Composition dependences of the relative density  $\rho_{rel}$  ( $\circ$ ) and porosity p ( $\Box$ ) (a), hardness HV1 ( $\triangle$ ) and fracture toughness  $K_{1c}$  ( $\diamond$ ) ( $\delta$ ) of the sintered samples of TiB<sub>2</sub>–TaB<sub>2</sub> composites. Sintering mode: pressure 4 GPa, temperature 1900°C, holding time 3 min

**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns of the TiB<sub>2</sub>–TaB<sub>2</sub> composites of varied composition sintered at a pressure of 4 GPa and a temperature of 1900°C with a holding time of 3 min. TaB<sub>2</sub> content, %: I - 15, 2 - 30, 3 - 50, 4 - 70;  $\circ - TiB_2$ ,  $\triangle - TaB_2$ 

**Fig. 5.** Diffraction patterns of the TiB<sub>2</sub>-30 wt% TaB<sub>2</sub> composite sintered at the pressure of 4 GPa with exposure for 15 min at different temperatures, °C: 1 - 1500, 2 - 1600, 3 - 1700, 4 - 1800, 5 - 1900;  $\circ - TiB_2$ ,  $\triangle - TaB_2$ ,  $\nabla - TaB_4$ 

**Fig. 6.** Diffraction patterns of the TiB<sub>2</sub>–30 wt% TaB<sub>2</sub> composite sintered at the pressure of 2.5 GPa and the temperature of 1900°C with different exposure times, min: l - 1, 2 - 3, 3 - 7;  $\circ - TiB_2$ ,  $\triangle - TaB_2$ ,  $\nabla - TaB_4$ 

PACS: 05.70.Fh, 64.70.Kb

## Л.С. Метлов

## ОСОБЕННОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПЕРОВСКИТАХ

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

#### Статья поступила в редакцию 23 декабря 2023 года

На основании предложенной ранее феноменологической теории Ландау с привлечением численного моделирования исследованы закономерности связанных структурных и сегнетоэлектрических фазовых переходов в материалах, испытывающих при таких переходах тетрагональные искажения кристаллической решетки. Показано, что при низком уровне связи между структурной и сегнетоэлектрической подсистемами при условии, что точка Кюри лежит выше точки мартенситного фазового перехода, сегнетоэлектрический фазовый переход на температурном интервале между критическими точками индуцирует структурную поляризацию в форме слабо тетрагональной фазы. При высоком уровне связи точка мартенситного фазового перехода смещается и совпадает с температурой Кюри.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрические фазовые переходы, мартенситные фазовые переходы, параметр порядка, критические температуры, слабая тетрагональная фаза

## Введение

В работе [1] была развита феноменологическая теория Ландау связанных структурных и сегнетоэлектрических фазовых переходов в материалах, испытывающих при переходе тетрагональные искажения кристаллической решетки. Был предложен вариант свободной энергии, который сконструирован по аналогии со свободной энергией сплавов Гейслера с магнитным параметром порядка [2,3]. Для удобства анализа приведем выражение свободной энергии для этого случая [1]:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}a\left(e_2^2 + e_3^2\right) + \frac{1}{3}be_3\left(e_3^2 - 3e_2^2\right) + \frac{1}{4}c\left(e_2^2 + e_3^2\right)^2 + \frac{1}{2}a_EP^2 + \frac{1}{4}c_EP^4 + D_2\left[\frac{1}{\sqrt{2}}e_2\left(P_1^2 - P_2^2\right) + \frac{1}{\sqrt{6}}e_3\left(3P_3^2 - P^2\right)\right] + \frac{1}{2}A\left(e_2^2 + e_3^2\right)P^2.$$
(1)

Здесь  $e_2$  и  $e_3$  – деформационные параметры порядка;  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  – компоненты спонтанных моментов электрической поляризации. Более подробно определения переменных и констант разложения свободной энергии представлены

© Л.С. Метлов, 2024

в работе [1]. Критическая зависимость от температуры определяется через коэффициенты *а* и *a<sub>E</sub>*:

$$a = a_0 (T - T_M), \ a_E = a_{E_0} (T - T_E),$$
 (2)

где  $a_0$ ,  $a_{E_0}$  – некоторые новые постоянные,  $T_M$  – критическая температура мартенситного перехода,  $T_E$  – температура Кюри для электрического фазового перехода.

Для расчетов в [1] выбраны следующие значения констант:  $a_0 = 0.7$ , b = 0.333, c = 1,  $T_M = T_E = 150$  K,  $a_{E_0} = 1$ ,  $c_E = 1$ ,  $D_2 = 0.02$ , A = 0. Для синхронизации мартенситного и сегнетоэлектрического переходов критические температуры  $T_M$  и  $T_E$  выбраны совпадающими. Система рассмотрена при постоянной температуре 140 K в области устойчивости мартенситной фазы. Поэтому важен выбор начального состояния. Были заданы следующие начальные значения компонентов электрического момента:  $P_1 = P_2 = P_3 = 0.0001$ . Деформационные параметры порядка в начальном состоянии выбраны в области притяжения одного из трех минимумов, отвечающих за один из вариантов мартенсита (см. концептуальный рис. 1 в [1]). Например, задание  $e_2 = 0.005$ ,  $e_3 = -0.05$  обеспечивает притяжение к первому минимуму и т.д.

Посредством численного эксперимента в работе [1] обнаружено, что при специальном задании начальных условий (а именно в области притяжения к минимуму одного из трех вариантов мартенсита) спонтанный электрический момент, возникающий при температуре ниже критической, в процессе эволюции меняет свое направление. Вначале формирования он направлен вдоль одной из главных диагоналей куба элементарной кристаллической ячейки, а в некоторый момент времени его направление становится параллельным одной из сторон куба, т.е. коллинеарным тетрагональному искажению кристалла.

Представляет интерес более детально исследовать обнаруженное явление, в том числе гистерезисные свойства при циклическом изменении температуры, а также поведение такой системы при других начальных условиях.

## 1. Гистерезисные явления

В компьютерном эксперименте [1] эволюция системы из начального состояния протекала при постоянной температуре  $T = 140 \text{ K} < T_M$ , т.е. в области устойчивости мартенситной фазы. Возникает вопрос, сохранится ли эффект смены поляризации электрического момента, если температура будет изменяться. Чтобы ответить на этот вопрос, провели численный эксперимент при тех же условиях, но температуру в нем изменяли с постоянным шагом, причем сначала уменьшали от 160 до 110 K, а потом повышали в обратном направлении.



**Рис. 1.** Температурная зависимость параметров порядка при циклическом изменении температуры со скоростью 0.02 K/cond. unit: 1, 2, 3 – компоненты электрических моментов соответственно x, y, z; 4, 5 – компоненты соответственно  $e_2$  и  $e_3$ 

Из расчетов следует, что эффект смены поляризации в этом случае также имеет место (см. разветвление эволюции кривых 1-3 вблизи пика при температуре 140 К). Причем это происходит в момент наиболее быстрого протекания мартенситного фазового перехода (наиболее крутой участок на кривой 5), который имеет кинетическую задержку порядка 10 К (140 вместо 150 К).

При обратном мартенситном фазовом переходе имеет место гистерезис, обусловленный обходом области лабильности. Смены характера поляризации при этом не происходит, направление электрического момента остается коллинеарным направлению тетрагонального искажения вплоть до нулевого значения (при температуре порядка 152 К). Отметим также, что фазовый переход по электрическому моменту (кривые 1-3) в высокосимметричную фазу с нулевым значением параметра порядка завершается раньше собственно мартенситного фазового перехода (при температуре ~ 160 K). Это может быть обусловлено тем, что сам по себе фазовый переход по электрическому моменту является фазовым переходом второго рода, и его «гистерезис» может быть связан либо с кинетической задержкой, либо с влиянием структурной подсистемы через константу  $D_2$  в выражении (1).

## 2. Кинетика спонтанных электрических моментов при T<sub>E</sub> > T<sub>M</sub>

Чтобы синхронизировать оба типа фазовых переходов, в [1] полагалось, что их критические температуры совпадают:  $T_E = T_M$ . В то же время эти переходы могут обладать некоторой самостоятельностью. Представляет интерес выяснить, как отразится на характере изменения поляризации несовпадение критических температур, в частности, когда критическая температура Кюри для электрической подсистемы  $T_E$  превышает критическую температуру мартенситного перехода. Дело в том, что в этом случае к моменту мартенситного перехода электрический момент может достигнуть некоторого высокого (ненулевого) значения. Последнее обстоятельство через взаимодействие подсистем может существенно повлиять на протекание и мартенситного перехода.

Выберем для конкретности  $T_M = 150$  K,  $T_E = 175$  K. На рис. 2 показаны графики этих расчетов. Для сравнения воспроизведены также зависимости из [1] для случая равенства температур  $T_E = T_M = 150$  K (штриховые линии). Из рисунка видно, что более раннее начало протекания сегнетоэлектрического перехода приводит к достижению более высоких значений самих электрических моментов обеих поляризаций, а также к росту по абсолютной величине деформационного параметра порядка  $e_3$ . При этом в область более ранних моментов времени переносится эволюция не только электрических параметров порядка (кривые 1-3) (что было бы понятно в силу условия  $T_E = 175 > 150$  K), но также деформационного параметра порядка (ср. кривые 5). Однако самого эффекта смены характера поляризации электрического омомента это не отменило.



**Рис. 2.** Кинетика спонтанных электрических моментов при температуре T = 140 К при условии  $T_E = 175$  К,  $T_M = 150$  К (сплошные линии) и  $T_E = T_M = 150$  К (штриховые линии): I, 2, 3 – компоненты электрического момента соответственно x, y, z; 4 и 5 – компоненты соответственно  $e_2$  и  $e_3$ 

Естественно, возникает вопрос, каким образом на эффект смены поляризации электрических моментов влияет уровень взаимодействия электрической и структурной подсистем? В этой связи представляет интерес проследить изменение электрического параметра порядка в зависимости от коэффициента  $D_2$  в выражении свободной энергии (1).

## 3. Влияние уровня взаимодействия подсистем

Зададим ряд значений  $D_2 = 0$ , 0.005, 0.02, 0.05, 0.2 (рис. 3). Кривая  $\theta$  на рисунке с нулевым взаимодействием подсистем соответствует чисто сегнетоэлектрическому переходу с одинаковыми значениями компонент вектора электрической поляризации, ориентированному, следовательно, вдоль главной диагонали куба элементарной ячейки. Таким образом, в данном случае эффекта смены поляризации не существует в принципе.



**Рис. 3.** Кинетика спонтанных электрических моментов при температуре T = 140 К при условии  $T_E = T_M = 150$  К: 1, 2, 3 – компоненты электрического момента соответственно x, y, z

По мере усиления взаимодействия направление вектора электрической поляризации отклоняется в направлении одной из сторон куба (в данном примере в направлении стороны, направленной вдоль оси z декартовой системы координат – серия кривых 3), и тем сильнее, чем выше взаимодействие. При больших уровнях взаимодействия электрической и структурной подсистем мы видим достижение ориентации вектора электрической поляризации вдоль стороны куба элементарной ячейки для  $D_2 = 0.05$  и 0.2. Вполне очевидно, что и при остальных значениях коэффициента  $D_2$  ориентация вдоль стороны куба также будет достигнута, но за больший промежуток времени. Для случая  $D_2 = 0$  этот промежуток времени будет равен бесконечности.

## 4. Слабая тетрагональность и смещение критической температуры мартенситного перехода

На рис. 3 зависимость электрического параметра порядка от силы взаимодействия подсистем  $D_2$  исследована при согласованных фазовых перехо-

дах при условии  $T_E = T_M = 150$  К. Зависимость деформационного параметра порядка в этом случае была не показательной, поэтому ее не приводили. В то же время при различных критических температурах фазовых переходов (например, при  $T_E = 175$  К и  $T_M = 150$  К), когда мартенситный переход протекает уже при наличии спонтанного электрического момента, зависимость деформационного параметра порядка от силы взаимодействия может быть более существенной (рис. 4).



**Рис. 4.** Температурные зависимости деформационных параметров порядка *e*<sub>2</sub>, *e*<sub>3</sub> при охлаждении от T = 176 K со скоростью 0.00001 K/cond. unit при условии  $T_E = 175$  K,  $T_M = 150$  K: l - 0.01, 2 - 0.02, 3 - 0.04, 4 - 0.2. Кривые пронумерованы в порядке возрастания параметра  $D_2$ 

Для провоцирования более легкого протекания фазового перехода в рассмотрение были включены тепловые флуктуации или шумы (см., напр., уравнение (5) в [2]). Судя по знакам  $e_3 > 0$ ,  $e_2 < 0$  в результате флуктуаций при понижении температуры система выбрала 3-й вариант мартенсита (см. концептуальный рис. 1 в [1] и рис. 3.2,  $\delta$  в [3]).

При самом низком значении из рассмотренных параметров  $D_2$  мы имеем достаточно выраженный скачок на участке *BC*, что соответствует классическим представлениям о мартенситном фазовом переходе 1-го рода, который интенсивно протекает при температуре, близкой к  $T_M = 150$  К (граница абсолютной неустойчивости аустенитной фазы). По мере увеличения параметра  $D_2$  переход начинает сглаживаться и становится менее резким. При самом высоком значении этого параметра, рассмотренного здесь, переход приобретает черты фазового перехода второго рода, критическая точка которого сдвигается в область более высоких температур (приблизительно до 168 К в данном примере). Можно предположить (в будущем еще предстоит проверить), что при более сильном взаимодействии подсистем критическая точка мартенситного перехода  $T_M$  совпадет с критической точкой электрического  $T_E = 175$  K.

Особый интерес с фундаментальной точки зрения представляет температурная зависимость деформационных параметров порядка на участке *AB*. Видно, что оба параметра *e*<sub>2</sub> и *e*<sub>3</sub> на этом участке заметно отличаются от нуля. Другими словами, еще до «официального» начала протекания мартенситного перехода система уже испытывает тетрагональные искажения, которые, однако, на порядок слабее основных искажений после мартенситного перехода (слабая тетрагональность). Причиной возникновения слабой тетрагональности можно считать силовое воздействие наведенного несбалансированного электрического поля вследствие возникновения спонтанных электрических моментов, что приводит к снятию энергетического вырождения.

Отметим, что аналогичные явления возникновения слабой тетрагональности были исследованы нами ранее на примере фазового перехода беспорядок—порядок в сплавах Fe<sub>3</sub>Al [4]. Там слабая тетрагональность провоцировалась тем, что при упорядочении терялась эквивалентность подрешеток удвоенной кубической ячейки в результате упорядоченного перераспределения компонент между узлами кристаллической решетки.

## Заключение

Таким образом, рассмотрены некоторые важные частные случаи модели структурных и электрических фазовых переходов в перовскитах при различных параметрах модели. Численно исследованы случаи, когда: 1) критические точки обоих переходов совпадают и 2) критическая температура электрического перехода выше, чем мартенситного.

В первом случае рассмотрен температурный гистерезис и численно показано, что эффект изменения поляризации электрических моментов в течение прямого и обратного мартенситных переходов имеет место только при охлаждении материала. При нагреве электрический момент сохраняет поляризацию вдоль одной из осей куба элементарной ячейки вплоть до обращения его в нуль при высоких температурах.

Исследовано влияние на кинетику фазового перехода степени взаимодействия между структурной и электрической подсистемами. Показано, что время изменения поляризации от направления главной диагонали на направление одной из сторон куба элементарной ячейки обратно пропорционально константе взаимодействия D<sub>2</sub>.

Для второго случая, когда критическая температура электрического перехода выше, чем мартенситного, установлено, что при тех же начальных условиях эффект изменения поляризации электрического момента не исчезает, а, наоборот, даже усиливается и стадии процесса переносятся на более ранние моменты времени. Влияние степени взаимодействия подсистем сказывается кардинальным образом. При слабом взаимодействии мартенситный и электрический фазовые переходы разделены во времени, причем наступивший ранее электрический переход провоцирует слабые тетрагональные искажения, которые предвосхищают такие же тетрагональные искажения при мартенситном переходе.

## Физика и техника высоких давлений 2024, том 34, № 1

При сильном же взаимодействии подсистем резкость мартенситного перехода ослабевает, критическая температура смещается в область более высоких температур. Можно ожидать, что в пределе очень сильных взаимодействий температура мартенситного перехода переместится и совпадет с температурой электрического, а его характер будет близок к фазовому переходу второго рода.

- 1. Л.С. Метлов, ФТВД **33**, № 3, 5 (2023).
- 2. Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, ФТВД 28, № 1, 46 (2018).
- 3. Л.С. Метлов, ФТВД 29, № 1, 28 (2019).
- 4. Л.С. Метлов, ФТВД **33**, № 2, 16 (2023).

L.S. Metlov

## SPECIFIC FEATURES OF FERROELECTRIC PHASE TRANSITIONS IN PEROVSKITES

On the basis of the Landau theory presented earlier and numerical modeling, the regularities of the bound structural and ferroelectric phase transitions are studied in the materials subjected to tetragonal distortions of the lattice on the course of the transitions. It is shown that at low level of the bond between the structural subsystem and the ferroelectric one, the Curie point is above the point of the martensitic phase transition. The ferroelectric phase transition within the temperature range between the critical points induces structural polarization in the form of a weak tetragonal phase. Under the high-level bond, the point of the martensitic phase transition is displaced and coincident with the Curie point.

**Keywords:** ferroelectric phase transitions, martensitic phase transitions, order parameter, critical temperatures, weak tetragonal phase

**Fig. 1.** Temperature dependence of the order parameters at cyclic variation of temperature at the rate of 0.02 K/arb. unit: 1, 2, 3 are the components of the electric moments x, y, z, respectively; 4, 5 are the components of  $e_2$  and  $e_3$ 

**Fig. 2.** Kinetics of spontaneous electric moments at temperature T = 140 K in the case of  $T_E = 175$  K,  $T_M = 150$  K (solid lines) and  $T_E = T_M = 150$  K (dashed lines): 1, 2, 3 are the components of the electric moment x, y, z, respectively; 4 and 5 are the components of  $e_2$  and  $e_3$ 

**Fig. 3.** Kinetics of spontaneous electric moments at T = 140 K in the case of  $T_E = T_M = 150$  K: 1, 2, 3 are the components of the electric moment x, y, z, respectively

**Fig. 4.** Temperature dependences of the deformation order parameters  $e_2$ ,  $e_3$  under cooling from T = 176 K at the rate of 0.00001 K/arb. unit in the case of  $T_E = 175$  K,  $T_M = 150$  K: I - 0.01, 2 - 0.02, 3 - 0.04, 4 - 0.2. The curves are enumerated in the order of increasing  $D_2$ 

PACS: 07.2, 08.3

## Т.А. Хачатурова, В.Г. Бутько, А.А. Гусев

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ СТИШОВИТА И АЛЬФА-КРИСТОБАЛИТА НАНОМЕТРОВЫХ ТОЛЩИН

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

## Статья поступила в редакцию 10 февраля 2024 года

Проведен сравнительный анализ электронной структуры двух тетрагональных форм диоксида кремния – стишовита и альфа-кристобалита. Проанализированы их объемные кристаллы и тонкие пленки толщиной более 1 пт на основании первопринципных расчетов методом функционала плотности. Полученные результаты уточнены функциями Грина. Проверено выполнение условия минимизации утечек в переходах с двуслойным диэлектриком из диоксида кремния.

Ключевые слова: диоксид кремния, запрещенная зона, стишовит, альфа-кристобалит, high-К диэлектрики, первопринципные расчеты

## Введение

С середины прошлого столетия и до настоящего времени проводящие системы типов метал-диэлектрик-металл (МДМ), металл-диэлектрикполупроводник (МДП) и полупроводник-диэлектрик-полупроводник (ПДП) являются объектами пристального внимания со стороны физиковтеоретиков и экспериментаторов [1-4]. Именно за счет нанометровых размеров диэлектрика транспортные свойства в рассматриваемых системах реализуются благодаря явлению электронного и дырочного туннелирования сквозь тонкий диэлектрический слой, разделяющий два проводящих, металлических или полупроводниковых электрода [5]. Несмотря на то, что уже достигнуты большие успехи в исследовании фундаментальных свойств многослойных твердотельных структур и в их практическом применении, не все принципиальные проблемы туннельного транспорта в переходах МДМ, МДП и ПДП решены, и не все возможные практические приложения туннельного явления исчерпаны.

В данной работе обращаем внимание на один принципиально важный аспект теории электронного туннелирования сквозь наноразмерные слои диэлектрика, а именно, необходимость учета их реальной электронной структуры. Действительно, во многих работах, выполненных ранее, барьер, сквозь который туннелируют частицы, описывался потенциальной ступенькой определенных высоты и ширины, обычно являющихся подгоночными параметрами при сравнении теории с экспериментом [6]. На самом деле классически запрещенная область в структурах МДМ- и МДП-систем образована запрещенной зоной диэлектрика, которая имеет не только верхнюю границу (зона проводимости), но и нижнюю (валентная зона), а перенос заряда из одного электрода в другой осуществляется через эту зону. Следовательно, при моделировании транспортных свойств возникает необходимость учитывать еще один параметр – ширину запрещенной зоны диэлектрика  $E_g$ . Как показали исследования [7,8], данная величина определяется толщиной изучаемого диэлектрика.

В настоящей работе путем первопринципных расчетов зонной структуры диэлектриков рассмотрено, каким образом учет указанного обстоятельства влияет на условия функционирования электронных устройств на основе кремния.

## 1. Модель двуслойного диэлектрика

Ключевыми оксидными диэлектриками, составляющими основу многих полупроводниковых устройств, являются кремний и его оксид SiO<sub>2</sub> [1–4,9–13]. Диоксид кремния отличается от других диэлектриков довольно развитым полиморфизмом [4]. Сообщалось о существовании следующих поликристаллических форм: гексагональной, моноклинной, тетрагональной, кубической и тригональной [13]. Кроме того, кристаллические модификации в зависимости от соотношения атомов кремния и кислорода могут иметь различные координацию 4 : 2, к ней относятся следующие формы:  $\beta$ -кварц,  $\alpha$ -кристобалит,  $\beta$ -кристобалит, тридимит, кеатит, коэсит. Но существует также форма  $\beta$ -кристобалита с координацией 6 : 3, известная под названием «стишовит». В отличие от обычной тетрагональной модификации, в которой на один атом кремния приходятся четыре атома кислорода, стишовит имеет более плотную упаковку атомов, в которой один атом кремния координирован шестью атомами кислорода, а один атом кислорода соединяет три атома кремния.

Электронная структура и свойства диоксида кремния считаются хорошо изученными. В результате экспериментальных исследований было установлено, что значение ширины запрещенной зоны  $E_{gS}$  для SiO<sub>2</sub> составляет около 9.0 eV с допустимым сдвигом дна зоны проводимости  $\Delta_{gS} = 3.2$  eV [1,3,4]. Проведенные ранее теоретические исследования поликристаллических форм диоксида кремния показывают достаточно большой разброс значений  $E_{gS}$  от 7.5 до 11.2 eV, который объясняется разнообразием полиморфизма, т.е. тем, что разные формы диоксида кремния обладают различной длиной связи Si–O и углом связи Si–O–Si [12,13].

В последнее время с целью повышения функциональности МДП-устройств предлагается формировать двуслойный оксидный диэлектрик между двумя проводящими электродами [3,9,10]. Первый слой представляет собой оксид с высокой диэлектрической проницаемостью – так называемый high-K диэлектрик, в качестве которого могут выступать оксиды металлов HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и др. Второй слой – пленка диоксида кремния толщиной от 0.5 до нескольких нанометров. Обычно сверхтонкий слой SiO<sub>2</sub> выполняет функции подбарьерного,

улучшая качество интерфейса. Однако, как оказалось, SiO<sub>2</sub> совместно с high-K диэлектриком может выполнять еще одну функцию, а именно, препятствовать токам утечки в туннельных переходах. Рассмотрим условия минимизации подобных утечек.

Энергетическая диаграмма исследуемого туннельного перехода металлический электрод–диоксид кремния–high-К диэлектрик–полупроводник (кремний) представлена на рис. 1. Условие минимизации токов утечки полагает выполнение следующего неравенства [10]:

$$\xi > E_{gS} - E_{gH} - \xi, \ \xi > 0.$$
 (1)

Величина  $\xi$  представляет собой разрыв зоны проводимости на границах HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Неравенство (1) можно переписать в виде:  $\frac{\Delta \varphi}{2} > \xi$ , где  $\Delta \varphi = E_{gS} - E_{gH}$ .



**Рис. 1.** Энергетическая диаграмма двуслойного туннельного барьера:  $E_{Fm}$  – энергия Ферми металлического электрода;  $E_C$ ,  $E_V$  – края запрещенной зоны полупроводникового электрода

Энергетический барьер туннельного перехода состоит из двух слоев – пленок диоксида кремния и high-K диэлектрика, каждая из которых имеет свои толщину и ширину запрещенной зоны: соответственно  $d_S$  и  $E_{gS}$  – для диоксида кремния,  $d_H$  и  $E_{gH}$  – для high-K диэлектрика. Проведенные в работах [3,4] исследования электронной структуры показали, что для HfO<sub>2</sub> величина ширины запрещенной зоны  $E_{gH}$  = 5.8 eV с допустимым сдвигом зоны в 1.4 eV, для ZrO<sub>2</sub>  $E_{gZ}$  = 5.8 eV с допустимым сдвигом зоны в 1.5 eV. Сравнивая величины  $E_{gH}$  и  $E_{gZ}$  с  $E_{gS}$ , видим, что неравенство (1) выполняется. Кроме того, в работах [1,3,10] отмечается, что допустимое значение разрыва зоны проводимости на границе HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> должно составлять ~ 1.75 eV.

Отметим, что величины  $E_{gS}$ ,  $E_{gH}$  и  $E_{gZ}$  были получены в приближении объемных кристаллов. До недавнего времени при моделировании проводящих свойств структур с различными толщинами оксидных диэлектриков ограничивались значением  $E_{gS}$  объемного диэлектрика, и связь величин  $E_{gS}$  и  $d_S$  не исследовалась. Учитывая вышесказанное, рассчитаем величину  $E_{gS}$  сначала для объемных кристаллов, затем – для пленок диоксида кремния различной толщины и сравним полученные результаты с величиной  $E_{gH}$ . Выполнение неравенства (1) проверим для двух тетрагональных модификаций в форме стишовита и  $\alpha$ -кристобалита.

## 2. Метод расчета

Компьютерное моделирование электронной структуры диэлектриков проводили в рамках теории функционала плотности с использованием метода проекционных присоединенных волн, осуществляемого программным пакетом VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [14]. Обменнокорреляционный потенциал обобщали градиентным приближением [15]. В качестве псевдопотенциалов брали стандартные псевдопотенциалы VASP. При интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна число разбиений в расчетах выбирали равным 22, максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствовал энергии 300 eV.

В результате проведения самосогласованных расчетов определяли оптимизированные позиции всех атомов и полную энергию системы, а затем рассчитывали зонную структуру соединения, плотность электронных состояний и т.д. В процессе оптимизации налагали требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше, чем 1 eV/nm. Полученные результаты уточняли дополнительными расчетами с помощью функций Грина [16].

## 3. Результаты и обсуждение

Плотность состояний SiO<sub>2</sub> в приближении объемного кристалла стишовита рассчитывали, исходя из следующих параметров структуры: параметры элементарной ячейки после оптимизации: a = 4.199895 Å, c = 2.691655 Å. Длина связи Si–O составляет 1.757 и 1.810 Å, величины углов для Si–O–Si – 81, 90 и 106°, для O–Si–O – 100 и 130°. Как показали расчеты, ширина запрещенной зоны стишовита, уточненная функциями Грина,  $E_{gS_1} = 8.11$  eV.

На рис. 2,*а* приведена плотность состояний объемного альфа-кристобалита. Параметры его тетрагональной ячейки после оптимизации: a = b = 5.00657 Å, c = 6.8903 Å; ширина запрещенной зоны, уточненная функциями Грина,  $E_{gS_2} = 8.33$  eV.

Для проверки неравенства (1) выбираем в качестве high-K диэлектрика оксид гафния. Расчеты показали, что для моноклинной модификации кристалла с параметрами a = 5.1187 Å, b = 5.1693 Å, c = 5.22917 Å ширина запрещенной зоны  $E_{gH} = 5.79$  eV. На рис. 2,6 приведена плотность состояний этого кристалла. Сравнение полученных результатов показало, что значения

 $E_{gS_1}$  и  $E_{gS_2}$  больше, чем  $E_{gH}$ . Для стишовита разница величин  $\Delta \varphi_1$  составила 2.31 eV, для альфа-кристобалита  $\Delta \varphi_2 = 2.54$  eV. Анализируя величины  $\Delta \varphi_1$  и  $\Delta \varphi_2$ , приходим к выводу, что неравенство (1) выполняется для обеих тетрагональных форм. Из полученных расчетов можно заключить, что разрыв зоны проводимости на границе HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> для стишовита допускает значение не более 1.16 eV, а для альфа-кристобалита – не более 1.27 eV. Ввиду схожести соединений HfO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> с точки зрения величин  $E_{gH}$  и  $E_{gZ}$  аналогичные значения получаем для high-К диэлектрика ZrO<sub>2</sub>.



**Рис. 2.** Электронная плотность состояний объемных кристаллов  $SiO_2(a)$  и HfO<sub>2</sub>( $\delta$ )

Теперь проведем проверку неравенства (1) и допустимого разрыва зоны проводимости на границе HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> с уменьшением толщины пленки диоксида кремния. С этой целью для пленок стишовита толщиной  $d_S$  от 1.24 до 3.94 nm рассчитаем значения  $E_{gS_1}$  и сравним их со значением  $E_{gH}$  объемного кристалла HfO<sub>2</sub>. Параметры электронной структуры стишовита представлены в табл. 1. Для стишовита было получено, что при  $d_{S_1} = 3.94$  nm  $E_{gS_1} = 8.15$  eV, что близко к значению объемного кристалла, при этом разница величин  $\Delta \varphi_1 = E_{gS_1} - E_{gH} = (8.15 - 5.79)$  eV = 2.36 eV. В диапазоне толщин от 3.68 до 1.91 nm  $E_{gS_1}$  уменьшается почти на 1.05 eV, при этом  $\Delta \varphi_1$  сстановится менее 2 eV при толщине менее 3.13 nm. Дальнейшее уменьшение толщины приводит к уменьшению  $E_{gS_1}$ , при этом при толщине 1.64 nm  $\Delta \varphi_1$  составляет менее 1 eV. При толщине  $E_{gS}$  объемных кристаллов SiO<sub>2</sub>, значение  $\Delta \varphi_1$  уменьшается до 0.77 eV. При этом величина  $\xi_1$  может принять значения менее 1 eV уже при толщинах пленки менее 3.13 nm.

Таблица 1

$d_{\rm S}$ , nm	$E_{gS_1}$	$\Delta \phi_1$	ξ1
51 ,		eV	
1.24	6.56	0.77	0.38
1.37	6.67	0.88	0.44
1.64	6.78	0.99	0.49
1.79	6.90	1.11	0.55
1.91	7.00	1.21	0.60
2.06	7.19	1.40	0.7
2.28	7.25	1.46	0.73
2.59	7.52	1.73	0.86
2.82	7.66	1.87	0.93
3.13	7.78	1.99	0.99
3.40	7.87	2.08	1.04
3.68	8.05	2.26	1.13
3.94	8.15	2.36	1.18

Расчетные значения  $E_{gS_1}$  и  $\Delta \phi_1$  при различных  $d_{S_1}$ 

Результаты расчетов электронных свойств, проведенные для пленок альфа-кристобалита толщиной от 1.14 до 2.59 nm, представлены в табл. 2. Как видно, при  $d_{S_2} = 2.59$  nm  $E_{gS_2}$  имеет значение, близкое к значению объемного кристалла, разница величин  $\Delta \varphi_2 = E_{gS_2} - 5.79$  eV = 2.47 eV, величина  $\xi_2$  допускает значение 1.23 eV. В диапазоне толщин от 2.59 до 1.73 nm значение  $E_{gS_2}$  убывает и становится менее 7.95 eV, разница  $\Delta \varphi_2$  уменьшается до 2 eV, и соответственно  $\xi_2$  снижается до 1 eV. Дальнейшее уменьшение толщины приводит к колебаниям величины  $E_{gS_2}$  между значениями 7.95 и 7.58 eV,  $\Delta \varphi_2$  становится менее 2 eV, и  $\xi_2$  допускает значение менее 1 eV.

Таблица 2

$d_{\rm S}$ , nm	$E_{gS_2}$	$\Delta \phi_2$	ξ2
52 7		eV	
1.14	7.58	1.79	0.89
1.24	7.62	1.83	0.91
1.41	7.67	1.88	0.94
1.61	7.74	1.95	0.97
1.76	7.76	1.97	0.98
1.93	7.88	2.09	1.04
1.97	8.02	2.23	1.11
2.07	8.09	2.30	1.15
2.27	8.12	2.33	1.16
2.59	8.26	2.47	1.23

## Расчетные значения $E_{gS_2}$ и $\Delta \phi_2$ при различных $d_{S_2}$

## Заключение

Теоретическое исследование электронной структуры объемных кристаллов двух тетрагональных форм диоксида кремния показало, что величина запрещенной зоны кристаллов в приближении бесконечного кристалла для стишовита и альфа-кристобалита составила соответственно 8.11 и 8.33 eV, что вполне согласуется с экспериментальными наблюдениями. Для оксида гафния в моноклинной форме получена величина запрещенной зоны, равная 5.79 eV, что также согласуется с экспериментом. Разница величин  $\Delta \phi_1$  и  $\Delta \phi_2$  допускает разрыв зоны проводимости  $\xi_1$  и  $\xi_2$  величиной более 1 eV. Сравнительный анализ тонких пленок двух тетрагональных форм диоксида кремния показал и для стишовита, и для альфа-кристобалита снижение величин  $\Delta \phi_1$  и  $\Delta \phi_2$ , а также  $\xi_1$  и  $\xi_2$  с уменьшением толщины пленки. Однако для пленок стишовита существенное уменьшение величин  $\Delta \phi_1$  и  $\xi_1$  происходит более стремительно: при толщинах менее 3 nm  $\Delta \phi_1$  уже достигает значений менее 1 eV, а  $\xi_1$  допускает значение менее 0.5 eV. Для альфа-кристобалита  $\Delta \phi_2$  и  $\xi_2$  принимают значения соответственно менее 1 и 0.5 eV при толщинах менее 1.73 nm.

Таким образом, особенности электронной структуры, связанные с величиной ширины запрещенной зоны диоксида кремния нанометровых толщин, демонстрируют различия для двух тетрагональных форм диоксида кремния. Это обстоятельство необходимо учитывать при анализе проводящих свойств систем с нанометровыми окисными слоями.

- 1. G.D. Wilk, R.W. Wallace, J.M. Anthony, J. Appl. Phys. 89, 5243 (2001); DOI: 10.1063/1.1361065.
- 2. A.I. Kingon, J.P. Maria, S.K. Streiffer, Nature 406, 1032 (2000); DOI: 10.1038/3502324

- 3. J. Robertson, R.M. Wallace, Mater. Sci. Eng. R 88, 1 (2015); DOI: 10.1016/j.mser.2014.11.001.
- 4. *Т.В.* Перевалов, В.А. Гриценко, УФН **180**, 587 (2010); DOI: 10.3367/UFNr.0180.201006b.0587.
- 5. К.Б. Дюк, в кн.: Туннельные явления в твердых телах, Э. Бурштейн, С. Лундквист (ред.), Мир, Москва (1973).
- 6. *R.B. Floyd*, Journal of Physics C Solid State Physics 11, 4601 (1978).
- 7. Т.А. Хачатурова, В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Письма в ЖЭТФ 115, 48 (2022); DOI: 10.31857/S1234567822010086.
- 8. *Т.А. Хачатурова, В.Г. Бутько, А.А. Гусев*, Письма в ЖТФ **49**, вып. 15, 3 (2023).
- 9. *М.И. Векслер, И.В. Грехов*, ФТП **50**, 683 (2016).
- 10. М.И. Векслер, Письма в ЖТФ 41, вып. 17, 103 (2015).
- 11. R.K. Chanana, IOSR j. appl. phys. 6 (4), Ver. II, 5 (2014).
- 12. D.L. Griscom, J. Non-Cryst. Solids 24, 155 (1977).
- 13. *Y.P. Li, W.Y. Ching*, Phys. Rev. **B31**, 2172 (1985); DOI: 10.1103/PhysRevB.31.2172.
- 14. G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. **B48**, 13115 (1993); DOI: 10.1103/PhysRevB.48.13115.
- 15. J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996); DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- 16. *M. Shishkin, G. Kreese*, Phys. Rev. **B75**, 235102 (2007); DOI: 10.1103/PhysRevB.75.235102.

## T.A. Khachaturova, V.G. But'ko, A.A. Gusev

## COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ELECTRONIC PROPERTIES FOR STISHOVITE AND ALPHA-CRISTOBALITE OF NANOMETER THICKNESS

A comparative analysis of the electronic structure for two tetragonal forms of silicon dioxide (stishovite and alpha-cristobalite) is carried out. Bulk crystals and thin films more than 1 nm thick are analyzed on the basis of ab initio calculations of the density functional method. The obtained results are refined by Green's functions. The fulfillment of the condition for minimized leaks in junctions with a two-layer dielectric silicon dioxide is checked.

Keywords: silicon dioxide, forbidden gap, stishovite, alpha cristobalite, high-K dielectrics, *ab initio* calculations

Fig. 1. Energy band diagram of a double-layer tunneling barrier:  $E_{Fm}$  is the Fermi energy of the metal electrode;  $E_C$ ,  $E_V$  are the edges of the forbidden gap of the semiconductor electrode

Fig. 2. Density of electronic states of the bulk crystals of SiO<sub>2</sub> (a) and HfO<sub>2</sub> ( $\delta$ )

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

## В.В. Румянцев, С.А. Федоров, А.Е. Рыбалка, О.А. Гладилин

## ЭФФЕКТ РАЗМЕРНОГО КВАНТОВАНИЯ НАНООБЪЕКТОВ

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

Статья поступила в редакцию 4 марта 2024 года

Рассмотрены особенности размерного квантования энергетического спектра неидеальной фотонной наноструктуры – 1D-массива микропор, содержащих квантовые точки.

Ключевые слова: квантово-размерный эффект, энергетический спектр, неидеальный 1D-фотонный кристалл, наностуктуры, квантовые точки

## Введение

Важную часть современной технологической парадигмы составляют нанотехнологии, которые по результатам исследований объектов нанометрового масштаба позволяют создавать новые функциональные материалы и устройства. Практическое применение нанотехнологий и соответствующих технических систем дает возможность (см., напр., [1,2]) контролируемого манипулирования нанообъектами, отдельными атомами и молекулами, при работе с которыми макроскопические методы неприменимы.

Отметим, что, с одной стороны, многие характеристики макроскопических твердотельных образцов (плотность, модуль Юнга, электрическое сопротивление, намагниченность и др.) – это результат усреднения соответствующих измеряемых величин [3]. С другой стороны, базовые параметры (критические длины), отражающие соответствующие физические (механические, электрические, оптические) свойства материалов, часто лежат в нанометровом диапазоне. Именно в этом диапазоне проводятся измерения, определяющие эти величины.

Особый интерес представляют исследования наноструктурированных материалов и образцов нанометрового масштаба. Получаемые в данном случае параметры отличаются от соответствующих значений для объемных твердотельных образцов [4–9]. Последнее справедливо, например, для электронной структуры образца, которая существенно зависит от числа измерений, по которым он имеет нанометровые масштабы. Объемную структуру, имеющую по всем трем измерениям нанометровые масштабы, называют квантовой точкой. Если нанометровый порядок только в одном измерении, такую структуру называют квантовой ямой, а при наличии нанометровых размеров в двух измерениях образцы называют нанопроволоками. Электронная структура образцов во всех трех случаях различна. Электронные свойства объекта зависят от его размеров и размерности, что приводит к существенному отличию оптических параметров нанообразцов от соответствующих параметров макротел, а также сказывается и на их колебательных свойствах.

Среди задач, которые приходится решать, в частности, при создании новых наносистемных материалов как источников когерентного излучения и устройств, работающих на их основе, встает проблема изучения отдельного класса фотонных структур – поляритонных кристаллов, в которых реализуется сильная связь квантовых возмущений электронной подсистемы (экситонов) среды и оптического поля. Необходимость исследования поляритонных структур порождает новую область науки – поляритонику [10] как самостоятельный раздел фотоники.

Поскольку современные оптоэлектронные устройства используют различные нанокомпозитные фотонные системы и приложения фотоники (от сбора света нанофотонными волноводами до квантовой обработки информации), особую актуальность имеет изучение проявления квантоворазмерного эффекта, который связан с дискретизацией (квантованием) энергии соответствующих квазичастиц (например, поляритонов) и/или носителей заряда в нанокристаллических фотонных системах).

В качестве нанофотонных структур могут рассматриваться, например, пространственно-периодические системы связанных наноколонн, массивы нанопор (резонаторов) и квантовых точек. Значительно вырос в последнее время интерес к изучению оптических мод в комбинированной системе микрорезонаторов (наноклонн или нанопор) со встроенными в них квантовыми точками при наличии сильной связи между атомарной подсистемой (массивом квантовых точек) и фотонной (локализованным в массиве микрорезонаторов электромагнитным полем).

Ниже рассмотрим подробнее проявление квантово-размерных особенностей в случае неидеальной нанофотонной структуры – массива нанопор, содержащих квантовые точки

## 1. Теоретическая модель

#### 1.1. Эффект размерного квантования

При математическом моделировании свойств вышеупомянутых нанофотонных объектов важно учесть наличие объединяющего их качества – квантово-размерного эффекта. Данный эффект отражает изменение термодинамических и кинетических свойств кристалла, проявляющееся в случае, если хотя бы один из его геометрических размеров *a* становится соизмеримым с длиной волны де Бройля  $\lambda$ :  $a \sim \lambda$ . Причем ширина запрещенной энергетической зоны  $\Delta E = E_{n+1} - E_n$  (n – ее номер). Из принципа неопределенности Гейзенберга  $\Delta E \cdot \Delta t \ge \frac{\hbar}{2}$  следует, что  $\frac{2\pi\hbar}{\lambda} \ge \frac{\hbar}{l}$ , т.е.  $l > \lambda$ , где l – длина свободного пробега квазичастиц, движение которых ограничено потенциальными барьерами в одном, двух или трех направлениях ввиду нанометрового масштаба объекта в соответствующем измерении. Таким образом, a < l.

В общем случае квазичастицы и/или носители заряда в любом объеме, ограниченном потенциальными стенками, имеют дискретный спектр, но из-за декогеренции, приводящей к уширению уровней, энергетический спектр выглядит как непрерывный. Впервые факт изменения числа заполненных дискретных энергетических уровней носителей заряда ниже энергии Ферми в зависимости от геометрических размеров проводника отметили И.М. Лифшиц и А.М. Косевич [4]. Экспериментальные исследования квантово-размерного эффекта в проводимости тонких пленок висмута представлены в работе [8].

Практически дискретизацию уровней энергии можно наблюдать лишь при достаточно малом в некотором направлении размере тела. Уширение уровней энергии за счет рассеяния не должно превышать расстояния между ними. Размеры области ограниченного движения должны быть много меньше длины свободного пробега. Необходимы малые размеры структур, низкая температура, высокая подвижность квазичастиц и/или носителей заряда. Этого можно добиться при слабом рассеянии и достаточно низкой концентрации данных носителей, которая должна быть такой, чтобы при низких температурах уровень Ферми вырожденного газа квазичастиц и/или носителей заряда был невелик.

## 1.2. Дисперсия возбуждений в массиве нанопор, содержащих квантовые точки

Исходя из развитых авторами ранее [11] представлений о поляритонных структурах, рассмотрим квантово-размерные особенности дисперсии поляритонных возбуждений в неидеальной решетке наноразмерных пор, содержащих квантовые точки. В данном случае реализуется сильная связь квантовых возмущений (экситонов) атомарной подсистемы (массива квантовых точек) и фотонной подсистемы (электромагнитного поля, локализованного в туннельно-связанных микропорах-резонаторах неидеальной решетки микропор). Следуя общей модели [11], предполагаем, что плотность возбужденных состояний структурных элементов в данных подсистемах невелика. Поэтому в гамильтониане можно сохранить лишь квадратичный член  $\hat{H}^{ex}$ , описывающий элементарные возбуждения. В рамках одноуровневой модели и приближения Гайтлера–Лондона [12] в случае идеального кристалла он имеет вид

$$\hat{H}^{\text{ex}} = \sum_{\alpha,\beta=1}^{2} \sum_{\substack{n,m,\\\lambda,\sigma}} D_{n\alpha,m\beta}^{\lambda\sigma} \hat{\Phi}_{n\alpha\lambda}^{\dagger} \hat{\Phi}_{m\beta\sigma}, \qquad (1)$$

где *n*, *m* – номера элементарных ячеек;  $\alpha$ ,  $\beta$  – номера подрешеток;

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

В выражениях (1) и (2)  $\omega_{n\alpha}^{\text{ph}}$  – частота фотонной моды электромагнитного возбуждения, локализованного в  $n\alpha$  -м узле (резонаторе);  $\hat{\Psi}_{n\alpha}^{+}$ ,  $\hat{\Psi}_{n\alpha}$  – бозеоператоры рождения и уничтожения этой фотонной моды;  $\hbar\omega_{n\alpha}^{\text{at}}$  – энергия возбуждения квантовой точки в узле  $n\alpha$ ;  $\hat{B}_{n\alpha}$ ,  $\hat{B}_{n\alpha}^{+}$  – бозе-операторы рождения и уничтожения этого возбуждения 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 перескока соответствующего электромагнитного возбуждения;  $V_{n\alpha,m\beta}$  – матрица резонансного взаимодействия квантовых точек в узлах  $n\alpha$  и  $m\beta$ ;  $g_{n\alpha}$  – матрица резонансного взаимодействия квантовой точки в узле  $n\alpha$  с локализованным в нем электромагнитным полем. Индексы  $\lambda$ ,  $\sigma$  фиксируют наличие или отсутствие (при значении 2) квантовой точки в соответствующей микропоре.

Получив по формуле (1) квадратичный член  $\hat{H}^{\text{ex}}$  для идеального кристалла, проведем расчет спектра  $\Omega(k)$  поляритонных возбуждений неидеальной системы в приближении виртуального кристалла, используя аппарат усредненных функций Грина [13,14]. В этом случае 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 значения ( $D_{n\alpha,m\beta}^{\lambda\sigma} \rightarrow \langle D_{n\alpha,m\beta}^{\lambda\sigma} \rangle$ ) по всем возможным вариациям положений микропор (процедура конфигурационного усреднения массива микропор обозначена угловыми скобками). Такая операция «восстанавливает» трансляционную инвариантность и позволяет перейти в *k*-представление с последующей диагонализацией гамильтониана с помощью процедуры Боголюбова–Тябликова [12]. Выполнение указанных процедур позволяет получить следующее уравнение для нахождения закона дисперсии поляритонных возбуждений  $\Omega(k)$  в исследуемой структуре:

$$\det \left\| D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(k) - \hbar \Omega(k) \delta_{\alpha\beta} \delta_{\lambda\sigma} \right\| = 0, \qquad (3)$$

где  $D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(k) = \sum_{\vec{m}} \left\langle D_{n\alpha,m\beta}^{\lambda\sigma} \right\rangle \exp\left[ik\left(r_{n\alpha} - r_{m\beta}\right)\right]$ . Заметим, что волновое число k,

характеризующее собственные состояния квазичастичных возбуждений в исследуемой системе, изменяется в пределах первой зоны Бриллюэна виртуальной решетки.

## 2. Результаты и обсуждение

Рассмотрим квазичастичные (поляритонные) возбуждения в двухподрешеточной 1D-цепочке микропор (резонаторов) с переменным периодом, содержащих квантовые точки одного сорта в одной из подрешеток (например, в первой, т.е.  $\alpha = \beta = 1$ ) (рис. 1). Причем неидеальность исследуемой системы обусловлена вариацией положений  $a_1$  пор в первой подрешетке. В результате конфигурационного усреднения период такой решетки приобретает вид

$$\langle d \rangle = \langle a_1^{\mu} \rangle + a_2 = C_1^{(1)} a_1^{(1)} + C_1^{(2)} a_1^{(2)} + a_2,$$
 (4)

где  $C_{1(2)}^{1(2)}$  – концентрация соответствующих положений микропор  $a_1^{\nu}$ ,  $a_1^{\mu}$  в первой подрешетке. Причем  $C_1^{(1)} + C_1^{(2)} = 1$ ,  $C_1^{(1)} \equiv C$ ,  $a_1^{(2)} + C_1^{(1)}(a_1^{(1)} - a_1^{(2)}) \equiv a_1(C)$ . Таким образом,  $d(C) = a_1(C) + a_2$ .



**Рис. 1.** Схематическое изображение виртуальной решетки микропор:  $a_1$ ,  $a_2$  – положения микропор, полученные в результате конфигурационного усреднения с использованием приближения виртуального кристалла

Исследуем зависимость дисперсии поляритонов от величины конкретных положений  $a_2$  и от концентрации *C* структурных дефектов – случайно изменяющихся положений  $a_1$ .

Поляритонный спектр  $\Omega(\mathbf{k})$  (рис. 2) в приближении ближайших соседей определяется решением уравнения (3), которое в данном конкретном случае имеет вид

$$\begin{vmatrix} \hbar \omega_{1}^{\text{at}} - V_{11}(k) - \hbar \Omega & g_{1} & 0 \\ g_{1} & \hbar \omega_{1}^{\text{ph}} - \hbar \Omega(k) & -A_{12}(k, C) \\ 0 & -A_{21}(k, C) & \hbar \omega_{2}^{\text{ph}} - \hbar \Omega(k) \end{vmatrix} = 0.$$
(5)

Поскольку квантовые точки по составу не варьируются, параметр резонансного взаимодействия квантовой точки в любом узле с локализованным в этом узле электромагнитным полем равен  $g_1$ . Величины  $A_{\alpha\beta}(k,C)$  в (5) – фурье-образы матрицы  $\langle A_{n\alpha,m\beta} \rangle$  взаимодействия микрорезонаторов вследствие перекрытия оптических полей:  $A_{\alpha\beta}(k) = \sum_{m} \langle A_{n\alpha,m\beta} \rangle \exp\left[ik(r_{n\alpha} - r_{m\beta})\right]$ . В рамках используемой модели в приближении ближайших соседей фурьеобразы  $A_{\alpha\beta}(k,C)$  приобретают следующий вид:
$$A_{12}(k,C) \cong A_{12}[a_1(C)] \exp[-ik \cdot a_1(C)] + A_{12}(a_2) \exp[ik \cdot a_2],$$
  

$$A_{21}(k,C) = A_{21}[a_1(C)] \exp[ik \cdot a_1(C)] + A_{21}(a_2) \exp[-ik \cdot a_2].$$
(6)

Величины  $A_{12(21)}[a_1(C), a_2]$  в (6) являются компонентами матрицы  $\langle A_{n\alpha, m\beta} \rangle$ резонансного взаимодействия, соответствующими ближайшим соседям:

$$A_{12}[a_{1}(C)] = A_{12}[a_{1}(0)] \exp\left[-\frac{|a_{1}(C) - a_{1}(0)|}{a_{1}(0)}\right],$$
  

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

Величины  $a_1(0)$  и  $a_2(0)$  определяют расстояния между узлами идеальной решетки цепочки микропор. В дальнейшем полагаем:  $A_{12} \cong A_{21} >> A_{11}, A_{22}$ . Фурье-образ матрицы  $\langle V_{n_l m_l} \rangle$  резонансного взаимодействия квантовых точек в узлах  $n_1$  и  $m_1$  в рамках применяемой модели имеет вид

$$V_{11}(k) = V_{11}(k, C) \cong 2V_{11}[d(C)]\cos[kd(C)],$$

где  $V_{11}[d(C)] = V_{11}[d(0)] \exp\left[-\frac{|d(C)-d(0)|}{d(0)}\right].$ 

Соотношения (1)-(3) показывают, что в общем случае закон дисперсии  $\Omega(k)$  элементарных квазичастичных возбуждений в искомой системе микропор определяется как частотными характеристиками решетки резонаторов, так и величинами A(k,C) и V(k).

Численный расчет величин, определяющих особенности спектра электромагнитных возбуждений, проведем в рамках используемой модели для значений частот резонансных фотонных мод, локализованных в резонаторах решетки:  $\omega_1^{ph} = 2\pi \cdot 311 \text{ THz}$  и  $\omega_2^{ph} = 2\pi \cdot 331 \text{ THz}$ . А также вслед за авторами работ [11,15], сохраняя порядок величин, полагаем:  $A_{12}[a_1(0)]/2\hbar = 3.5 \cdot 10^{14}$  Hz,  $V_{11} / 2\hbar = 10^{13} \text{ Hz}, \quad g_1 / \hbar = 5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}, \quad a_1(0) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}, \quad a_2(0) = 3 \cdot 10^{-7} \text{ m},$ причем  $d(0) = a_1(0) + a_2(0)$ . На рис. 2 представлены поверхности, описывающие дисперсионную зависимость частот  $\Omega_{1,2,3}(k,C,a_2)$  исследуемых коллективных возбуждений (поляритонов) в неидеальной решетке микрорезонаторов, содержащих в одной из подрешеток квантовые точки. Волновое число k изменяется в пределах первой зоны Бриллюэна:  $-\frac{\pi}{d(C,a_2)} < k < \frac{\pi}{d(C,a_2)}$ 

(затемненная область плоскости  $(C, a_2)$  на рис.2).



**Рис. 2.** Дисперсионные поверхности  $\Omega_{1,2,3}(k,C,a_2)$  при C = 0.1 (*a*) и 0.7 (*б*); нумерация поверхностей – снизу вверх

Заметим, что форма дисперсионной поверхности  $\Omega_3(k, C, a_2)$  на рис. 2 свидетельствует о возможности существования при определенных концентрациях дефектов структуры бозе-эйнштейновского поляритонного конденсата благодаря наличию локального минимума при значениях  $k \neq 0$  (дополнительно к возможности существования конденсата при k = 0, на которую указывают поверхности  $\Omega_{1,2}(k, C, a_2)$ ).



**Рис. 3.** Зависимость ширины нижайшей запрещенной энергетической зоны в поляритонном спектре от величины  $a_2$  и концентрации дефектов структуры *C* (случайно изменяющейся величины  $a_1$ )

В качестве иллюстрации квантово-размерного эффекта на рис. 3 приведена зависимость ширины нижайшей запрещенной энергетической зоны в поляритонном спектре от величины  $a_2$  и концентрации дефектов структуры C.

$$\Delta\Omega_{1,2(2,3)}(C,a_2) \equiv \min\left[\Omega_{2(3)}(k,C,a_2)\right] - \max\left[\Omega_{1(2)}(k,C,a_2)\right].$$
(8)

Анализ графиков рис. 2 показывает, что ширина запрещенной энергетической зоны исследуемой системы зависит от концентрации структурных дефектов *C* (от вариации расстояний  $a_1$  между порами), а также от расстояний  $a_2$ . Причем с ростом  $a_2$  ширина этой зоны уменьшается (см. рис. 3), т.е. подтверждается наличие квантово-размерного эффекта.

### Заключение

Рассмотрены квантово-размерные особенности нового класса функциональных материалов – неидеальной нанофотонной (поляритонной) структуры (массива нанопор, содержащих квантовые точки). В рамках приближения виртуального кристалла изучена дисперсионная зависимость частот  $\Omega_{1,2,3}(k,C,a_2)$  коллективных возбуждений (поляритонов) в двухподрешеточной 1D-цепочке микропор (резонаторов) с переменным периодом. Полученная зависимость ширины запрещенной энергетической зоны данной наноструктурированной системы от концентрации структурных дефектов *C* и величины конкретных положений  $a_2$  указывает на необходимость учета квантово-размерного эффекта при работе с наномасштабными объектами. В связи с появлением наноматериалов и с ростом влияния нанотехнологий, позволяющих формировать необходимые наноструктуры, обладающие определенными свойствами (в частности, путем управляемого внедрения в них структурных дефектов), представленные результаты исследований квантово-размерного эффекта при распространении электромагнитных возбуждений в таких композитных структурах достаточно актуальны.

- 1. Ж.И. Алферов, А.Л. Асеев, С.В. Гапонов, П.С. Копьев, Р.А. Сурис, Микросистемная техника № 8, 3 (2003).
- V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, A.E. Rybalka, Phys Sci & Biophys J 7, 000242 (2023).
- 3. А.Е. Рыбалка, В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник, Проблемы искусственного интеллекта № 3(26), 41 (2022).
- 4. И.М. Лифшиц, А.М. Косевич, Изв. АН СССР. Сер. физ. 19, 395 (1955).
- 5. В.Б. Сандомирский, Радиотехника и электроника 7, 1971 (1962).
- 6. Ю.Ф. Огрин, В.Н. Луцкий, М.И. Елинсон, Письма в ЖЭТФ **3**, 114 (1966).
- 7. Б.А. Тавгер, В.Я. Демиховский, УФН **96**, 61 (1968).
- 8. *Ю.Ф. Комник, Е.И. Бухштаб*, ЖЭТФ **54**, 63 (1968).
- 9. Ч. Пул, Ф. Оуэнс, Нанотехнологии, Техносфера, Москва (2007).
- 10. В.В. Румянцев, С.А. Федоров, А.Г. Петренко, Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки № 4, 69 (2017).
- 11. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, Yu.A. Paladyan, Physica B Condens. Matter **571**, 296 (2019).
- 12. В.М. Агранович, Теория экситонов, Наука, Москва (1968).
- 13. J.M. Ziman, Modes of Disorder: The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems, Cambridge University Press, Cambridge (1979).
- 14. V.F. Los', Theor. Math. Phys. 73, 1076 (1987).
- 15. P. Lodahl, Quantum Sci. Technol. 3, 013001 (2018).

V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, A.E. Rybalka, O.A. Gladilin

#### EFFECT OF SIZE QUANTIZATION OF NANOOBJECTS

Specific features of size quantization of the energy spectrum of a nonideal photonic nanostructure, namely, 1D-array of micropores containing quantum dots, are studied.

Keywords: quantum size effect, energy spectrum, nonideal 1D-photonic crystal, nanostructures, quantum dots

Fig. 1. Scheme of the virtual lattice of micropores:  $a_1$ ,  $a_2$  are positions of micropores evaluated by configurational averaging to the virtual crystal approximation

**Fig. 2.** Dispersion surfaces  $\Omega_3(k, C, a_2)$  at C = 0.1 (*a*) and 0.7 (*b*); the surfaces are enumerated from bottom to top

Fig. 3. Dependence of the width of the bottom forbidden zone of the polariton spectrum on  $a_2$  and the structure defect concentration C (random  $a_1$ )

PACS: 81.15.Gh, 84.37.+q, 85.30.Hi

## В.С. Абрамов

# СПОНТАННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОГЕРЕНТНЫХ ЭФФЕКТОВ НА КВАЗИЧАСТИЦАХ

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

Статья поступила в редакцию 2 октября 2023 года

На основе научного наследия профессора У.Х. Копвиллема об особенностях когерентных эффектов на квазичастицах показана роль спонтанной деформации при появлении локальных фононных (фотонных) мод в полупроводнике. Обсуждаются эффекты фотонных люминесценции и сверхлюминесценции на квазичастицах релятивистских джетов. Предложено использование новых материалов с фрактальной структурой для создания высокочувствительных сенсоров.

Ключевые слова: когерентные эффекты на квазичастицах, спонтанная деформация, составные частицы, гамма-всплески, материалы с фрактальной структурой, высокочувствительные сенсоры

> Памяти моего Учителя – Уно Хермановича Копвиллема

### Введение

В настоящее время большой интерес представляют задачи создания новых теоретических моделей для описания фрактальных квантовых систем [1,2] и новых материалов с фрактальной структурой, использования их в качестве элементной базы (например, датчиков) в квантовой электронике, а также для изучения быстропротекающих физических и химических процессов [3], процессов рассеяния элементарных частиц и потоков частиц (релятивистских джетов) на когерентных мишенях [4]. Это связано с тем, что экспериментально сигналы наблюдаются на стохастическом фоне. Необходим учет процессов распада нейтронов на пары электрон-протон и нейтрино [5], появления сверхбезызлучательных состояний бозонных полей (темных фотонов и фононов) [6], привлечения кварк-глюонной модели для описания составных частиц (типа агрегатов, кластеров) [7]. Последние эксперименты по наблюдению тетранейтронного резонанса [8] и обнаружение мюонного нейтрино на Большом адронном коллайдере [9] стимулируют необходимость таких теоретических исследований и привлечения научного наследия У.Х. Копвиллема об особенностях когерентных эффектов на квазичастицах.

© В.С. Абрамов, 2024

# 1. Научное наследие профессора У.Х. Копвиллема об особенностях когерентных эффектов на квазичастицах

Теоретически световое эхо было впервые предсказано У.Х. Копвиллемом в работе [10]. Далее вместе с В.Р. Нагибаровым ими были теоретически изучены переходные процессы типа фононных индукции и эха [11], а также сверхизлучение бозонной лавины [12]. Основное внимание уделялось системе атомов и молекул, взаимодействующих через поле излучения (фотонное, фононное). В 1969 г. появилась работа [13], где исследовались электрические и магнитные свойства полупроводника в поле сильной электромагнитной волны.

В мае 1969 г. я был студентом кафедры теоретической физики Казанского государственного университета. Для выполнения дипломной работы У.Х. Копвиллем предложил мне изучить статью [13] и выступить с докладом на семинаре в отделе квантовой акустики ФТИ КФАН СССР. После моего выступления он утвердил мне тему дипломной работы, которая была связана с когерентными эффектами на квазичастицах в полупроводниках на переходе зона–зона. Так начались моя научная деятельность и учеба в аспирантуре под руководством Уно Хермановича, затем последовали защита диссертации и тесное научное сотрудничество с моим Учителем.

Совместно с У.Х. Копвиллемом в работе [14] нами изучены роль локальных фононных мод в высокотемпературном сегнетомагнетике-сверхпроводнике (ВТСП) и появление спонтанной деформации. Установлена возможность существования угловых состояний магнитных моментов ионов в магнитной структуре ВТСП. Предложена модель сегнетоэлектрического и сверхпроводящего фазовых переходов. Отмечено, что плазмонная, магнонная, фононная и электронно-дырочная подсистемы ВТСП сильно взаимодействуют между собой, что приводит к появлению нелинейных связанных нормальных мод и к существенной перестройке энергетического спектра квазичастиц с образованием новых ветвей. Предложено использовать микроскопическую модель, основанную на представлениях о конденсации мягких локальных колебательных мод валентных связей.

Отличительной особенностью данной квантовой модели является принципиальный учет анизотропных косвенных обменных взаимодействий (внутри- и межионных) между дырочной (электронной) и ядерной подсистемами. Такой подход дает возможность описывать реальную неоднородную кристаллохимическую структуру, кластеры, зарядовые и магнитные состояния, а также локальную спонтанную деформацию обменно-связанных ионов в квазилинейных цепочках, формирующих своеобразные «струны». В сочетании со спектроскопическими методами исследования предложенная модель может служить основой для проведения диагностики различных состояний ВТСП.

Дальнейшее развитие модели для установления взаимосвязей локальных параметров активных центров и основных параметров сверхпроводников выполнено на примерах металла (свинца) и ВТСП в работе [15]. Была введена предельная скорость распространения виртуальных акустических фононов, которые ответственны за появление статической спонтанной деформации. Реальные образцы ВТСП содержат ионы в различных зарядовых и магнитных состояниях, что служит причиной возникновения набора мягких колебательных мод валентных связей, энергетические уровни которых расположены вблизи уровня Ферми внутри энергетической щели  $E_g$ . Эти уровни

могут перекрываться, что приводит к эффекту неоднородного уширения с образованием зон активных колебательных мод.

В отличие от донорных и акцепторных уровней (мелких уровней) в полупроводниках и диэлектриках указанные выше уровни в ВТСП можно называть глубокими, так как они расположены глубоко внутри запрещенной зоны. Мягкие колебательные моды являются нормальными колебаниями своеобразной квазиодномерной решетки (из-за направленного характера валентных связей в пространстве), в узлах которой поочередно расположены легкий электрон и тяжелая дырка (протон). Противо- и синфазные колебания дают соответственно оптическую и акустическую моды. При определенных температурах происходит конденсация указанных мод с формированием макроскопически заполненного основного состояния, т.е. можно говорить об образовании «струны».

Метастабильным состояниям соответствуют отклоненные положения струны, а при распространении даже слабой внешней звуковой волны по такой струне возможно ее открепление и когерентная релаксация в основное состояние с излучением фононов (образуется сигнал фононной лавины). Возможны также связанные состояния двух различных струн через диамагнитный ион, участвующий в косвенном анизотропном обмене. При этом характерно появление квазидвумерных структур и квантовых точек [16]. Поле деформации этих структур представляет собой шероховатые поверхности. Возникает необходимость использования фрактальных методов [1,2] для описания полей деформации таких многослойных структур и совокупности квантовых точек. Оценки энергетических щелей ∆ между ветвями активных колебательных мод при комнатной температуре дают значения порядка 50–60 meV, что попадает в область гамма-квантов.

У.Х. Копвиллем в работе [3] высказал предположение, что переносу когерентности в рентгеновскую и гамма-спектроскопию будет способствовать идея Дикке [17] о фотонной лавине, которая спонтанно возникает в квантовых системах с инверсными заселенностями энергетических уровней вне каких-либо резонаторов. Тогда (в 1973 г.) отсутствовали экспериментальные данные о наблюдении рентгеновских и гамма-лавин в лабораторных условиях, что было связано с трудностями инвертирования заселенностей энергетических уровней в квантовых системах. Однако У.Х. Копвиллемом было отмечено, что в космических условиях такие процессы возможны. Правильность этого предположения и научную дальновидность ученого подтвердило обнаружение гамма-всплесков [18], зафиксированных экспериментально в октябре 2022 г. Для исследования таких бозонных лавин и связанных с ними фазовых переходов необходимо создание датчиков на основе новых материалов и использование методов когерентной фемтосскундной лазерной [19] и люминесцентной [20] спектроскопии.

В нашей совместной работе [21] развита полуклассическая теория когерентных эффектов световых индукций и эха на прямом межзонном переходе в полупроводниках с учетом дисперсии активных зон и величины расстройки ( $\hbar\omega - E_g$ ), где  $\hbar$  – постоянная Планка,  $\omega$  – частота возбуждающего коге-

рентного классического прямоугольного электромагнитного импульса. Был предложен новый квазичастичный способ описания эффектов индукции и эха. Новые квазичастицы, образующиеся при мгновенном включении классического электромагнитного импульса в полупроводнике, представляют собой квантовую суперпозицию электрона и дырки. Связывание в пары электронов и дырок осуществлялось за счет обмена фотонами возбуждающего импульса. Возникающая энергетическая щель в спектре квазичастиц определяет угол поворота макроскопического дипольного момента электронно-дырочной подсистемы полупроводника. При мгновенном выключении возбуждающего импульса квазичастицы также мгновенно исчезают. Однако результат действия этих квазичастиц сохраняется в виде осциллирующего макродиполя. За процессы формирования сигналов индукции и эха здесь отвечает обратимая фазовая релаксация, для которой характерными являются механизмы расфазировки и фазировки микродиполей.

Возможность эффекта светового эха на малых металлических частицах, внедренных в диэлектрическую матрицу, исследована нами в работе [22]. Показано, что роль элементарных возбуждений в таких системах играют дипольные плазмоны, для которых получены основной гамильтониан (описывающий спектр) и гамильтониан взаимодействия с внешним электромагнитным полем. Обсуждены механизмы обратимой и необратимой релаксаций системы дипольных плазмонов. Выполнен краткий анализ эффектов типа эха в металлах.

В работе [23] предложена квантовая теория когерентных эффектов на квазичастицах в полупроводниках. Элементарными возбуждениями являлись новые квазичастицы типа «частицы плюс кванты возбуждающего поля». Когерентный распад этой связанной системы сопровождался наведением корреляций в системе излучающих частиц, которые взаимодействуют друг с другом через поле излучения. За образование когерентных эффектов типа бозонных эха, лавины, переходных сигналов (нутации, сверхнутации) здесь, в отличие от работы [21], отвечал механизм когерентной спонтанной релаксации.

Новый подход к описанию термодинамических свойств полупроводника при наличии конденсата фотонного поля, базирующийся на учете конденсатных фотонов путем проведения операции сдвига Боголюбова у поля, был предложен в работе [24]. Основное состояние полупроводника здесь являлось сверхбезызлучательным. Элементарными возбуждениями служили новые квазичастицы, представляющие собой сильно скоррелированные возбуждения пар электрон–дырка всего кристалла и фотона. Процессы распада новых квазичастиц и превращение их друг в друга играют основную роль при формировании указанных когерентных эффектов.

Научная дальновидность моего Учителя профессора У.Х. Копвиллема нашла подтверждение в современных экспериментальных работах [8,9,18], связанных с обнаружением гамма-всплесков, тетранейтронного резонанса, мюонного нейтрино. С другой стороны, теоретические модели [1,2,5–7] позволяют установить связи с квазичастицами типа легкого и тяжелого бозона Хиггса, что является предметом создания новой физики на основе бозона Хиггса и поля Хиггса.

## 2. Фотонные люминесценция и сверхлюминесценция на квазичастицах релятивистских джетов

Как уже упоминалось, в октябре 2022 г. экспериментально зафиксирован самый сильный в истории гамма-всплеск (GRB 221009A) [18] с энергией фотонов вблизи 18 TeV на длине волны  $\lambda_{bJ} = 22100.9$  nm [25]. Этот всплеск связывают со взрывом сверхновой звезды на расстоянии около 2.4 млрд световых лет от нас, который сопровождался появлением релятивистского суперджета (выброса потока частиц материи). На основе  $\lambda_{bJ}$  находим оценки основных параметров суперджета (энергетической щели  $\Delta \lambda_{bJ} = 56.09020492$  meV, частоты  $v_{bJ} = 13.56471718$  THz, длительности  $\tau_{bJ} = 73.72066712$  fs) по формуле

$$\Delta_{bJ} = a_{\lambda} / \lambda_{bJ} = 2\pi \hbar v_{bJ}, \qquad (1)$$

где  $a_{\lambda} = 1239644.01 \text{ meV} \cdot \text{nm}.$ 

В работе [26] исследованы гамма-всплески на длинах волн  $\lambda_{bJ} = 17081.7$  nm и  $\lambda_{\gamma h} = 15091.4$  nm от бинарных нейтронных звезд (БНЗ) и черных дыр (БЧД) соответственно. При слиянии БЧД [27] наблюдают переходные сигналы как серию импульсов, частота которых увеличивается с 35 до 250 Hz. При этом амплитуда сигналов возрастает до максимального значения, а затем резко падает до уровня шума. Экспериментально детекторы LD и HD фиксируют появление гравитационных волн (GW). Сигнал GW на детекторе HD появляется позже, чем на детекторе LD, на время задержки  $\tau_0 = 6.993405045$  ms. При слиянии БНЗ [27] детектор LD фиксирует увеличение частоты импульсов, начиная с 24 Hz. По аналогии с формулой (1) находим оценки основных параметров гаммавсплесков от БНЗ ( $\Delta \lambda_{\gamma b} = 72.57146596$  meV,  $v_{\gamma b} = 17.55050481$  THz,  $\tau_{\gamma b} = 56.97841806$  fs) и от БЧД ( $\Delta_{\gamma h} = 82.1424129$  meV,  $v_{\gamma h} = 19.86511907$  THz,  $\tau_{\gamma h} = 50.33949187$  fs). Отметим, что для основных параметров гамма-всплесков выполняются неравенства

$$\lambda_{\gamma h} < \lambda_{\gamma b} < \lambda_{bJ}, \ \Delta_{bJ} < \Delta_{\gamma b} < \Delta_{\gamma h}, \ \nu_{bJ} < \nu_{\gamma b} < \nu_{\gamma h}, \tau_{\gamma h} < \tau_{\gamma b} < \tau_{bJ}, \ \Delta_{bJ} \tau_{bJ} = \Delta_{\gamma b} \tau_{\gamma b} = \Delta_{\gamma h} \tau_{\gamma h} = 2\pi\hbar.$$

$$(2)$$

Из (2) следует, что гамма-всплеск для суперджета является самым длинным. Различные энергетические щели указывают на неоднородную структуру источников гамма-всплеска и суперджета. С другой стороны, из (2) следует необходимость и возможность описания переходных сигналов как серии импульсов с переменными амплитудами и частотами на стохастическом фоне. Для регистрации таких сигналов необходимо создание датчиков на основе новых материалов. При этом возможно применение методов когерентной фемтосекундной лазерной и люминесцентной спектроскопии [28]. Для описания GW и реликтовых фотонов от БЧД и БНЗ в [27] использована модель сверхизлучения Дикке. Для реликтовых фотонов [29] введены функции плотностей распределения в основном  $f_{ra}$  и возбужденном  $f'_{ra}$  состояниях соотношениями

$$f_{ra} = \left\langle \hat{c}_{ra}^{+} \hat{c}_{ra} \right\rangle = z'_{\mu} / (N_{ra} - z'_{\mu}),$$

$$f'_{ra} = \left\langle \hat{c}_{ra} \hat{c}_{ra}^{+} \right\rangle = N_{ra} / (N_{ra} - z'_{\mu}),$$
(3)

где  $\hat{c}_{ra}^{+}$ ,  $\hat{c}_{ra}$  – операторы соответственно рождения и уничтожения реликтовых фотонов;  $\langle ... \rangle$  – символ операции усреднения;  $f_{ra}' - f_{ra} = 1$ . Здесь число реликтовых фотонов  $N_{ra} = z'_{A2} + z'_{\mu}$  связано с обычным  $z'_{A2} = 1034.109294$  и космологическим  $z'_{\mu} = 7.18418108$  красными смещениями. Численные значения  $f_{ra} = 0.006947216$  и  $f_{ra}' = 1.006947216$  из (3) указывают на малые плотности реликтовых фотонов в таких состояниях, что приводит к малым амплитудам переходных сигналов на стохастическом фоне.

Для описания переходных сигналов с большими амплитудами вводим функции плотностей распределения в основном  $f_{rc}$  и возбужденном  $f'_{rc}$  конденсатных состояниях:

$$f_{rc} = \left\langle \hat{c}_{rc}^{+} \, \hat{c}_{rc} \right\rangle = z'_{A2} / (N_{ra} - z'_{A2}),$$

$$f'_{rc} = \left\langle \hat{c}_{rc} \, \hat{c}_{rc}^{+} \right\rangle = N_{ra} / (N_{ra} - z'_{A2}),$$
(4)

где  $f'_{rc} - f_{rc} = 1$ . Численные значения  $f_{rc} = 143.942552$  и  $f'_{rc} = 144.942552$  подтверждают большую плотность (наличие конденсата) реликтовых фотонов в таких состояниях. Появление конденсатных состояний у реликтовых фотонов возможно за счет импульсного внешнего источника (например, взрыва сверхновой звезды). При этом частицы релятивистских джетов приобретают большие энергии [29]. В нашей модели оценки энергий  $E'_{rc}$ ,  $E_{rc}$  частиц релятивистского суперджета выполним по формулам

$$E'_{rc} = f'_{rc} E_{H_0}, \quad E_{rc} = f_{rc} E_{H_0}, \quad E'_{rc} - E_{rc} = E_{H_0}.$$
(5)

Здесь  $E_{\rm H_0} = 125.03238 \, {\rm GeV}$  – энергия покоя бозона Хигтса. Численные значения  $E_{rc}' = 18.12251224 \, {\rm TeV}$  и  $E_{rc} = 17.99747986 \, {\rm TeV}$  из (5) подтверждают факт увеличения энергий частиц релятивистского суперджета. Отметим, что на Большом адронном коллайдере максимальная энергия частиц была вблизи 13 TeV.

Знание функции  $f'_{rc}$  и параметра  $\overline{\xi}_{0J} = 0.601316027$  вблизи сверхмассивных черных дыр из нашей модели В2 [30] дает возможность выполнить оценки характерного числа квантов  $\overline{N}_{\xi J} = 11.00867912$  и числа эмитированных фотонов  $N_{em} = 5000.02701$  для релятивистского суперджета по формулам

$$\overline{\xi}_{0J} + \ln \overline{N}_{\xi J} = 3, \ \left(N_{em} + 0.5\right) + 0.5 n_g = 0.5 f_{rc}' \left(n_{A0} + \overline{N}_{\xi J}\right).$$
(6)

Здесь  $n_{A0} = 58.04663887$  – число квантов черной дыры,  $n_g = 8$  – число глюонов.

В рамках нашей кварк-глюонной модели [31] получен основной параметр  $\overline{n}_{fv} = N_{f1} / N_{f2} = 1.976777974$ , который описывает процесс рассеяния числа квантов фотонов  $N_{f1} = 3158.105541$  на фононах  $N_{f2} = 1597.602554$ . С учетом такого рассеяния выражение из (6) принимает вид

$$\xi_{AJ} + \ln N_{AJ} = n_Q^*,\tag{7}$$

где  $\xi_{AJ} = 1 + \chi_{AJ}$ ,  $\chi_{AJ} = (N_{f1} \overline{\xi}_{0J} - N_{f2}) / N_{f2}$ ;  $\ln N_{AJ} = \overline{n}_{fv} \ln \overline{N}_{\xi J}$ ;  $n_Q^* = (n_G + n'_G) + n_{0G}^*$ ;  $\Delta_{AJ} = \chi_{AJ} \varepsilon_{HG}$ .

Здесь эффективная восприимчивость  $\chi_{AJ} = 0.188668278$  близка к восприимчивости со сдвигом  $\overline{\chi}_{bA}$  из [28,29] для корональных дыр на Солнце и связана с энергетической щелью  $\Delta_{AJ} = 52.83580554$  meV, где энергия покоя нейтрино  $\varepsilon_{HG} = 280.0460475$  meV. Из (7) следует, что параметр  $\overline{n}_{fv}$  допускает интерпретацию как фрактальной размерности поперечных сечений частиц джетов с характерными числами заполнения  $N_{AJ} = 114.6249672$  и  $\overline{N}_{\xi J}$ . Параметр  $n_Q^* = 5.930333922$  описывает число квантов составной частицы из пентакварка с  $n_G + n'_G = 5$  и стохастического аттрактора с  $n_{0G}^* = 0.930333922$ . При этом параметр  $n_Q^* = (n_d^* - \Omega_d^*) + n_{0G}^*$  также допускает интерпретацию в терминах квантовых чисел  $n_d^* = 5.002894423$ ,  $\Omega_d^* = 0.002894423$  из [28] и описывает дополнительный вклад в наблюдаемые сигналы от стохастического фона.

Для частиц суперджета на основе структурных параметров  $S_{iu}$  (где i = 1, 2, 3, 4) [27] и характерной энергии  $\varepsilon_{bJ} = 848.5329181$  meV находим энергетический спектр  $\varepsilon_{bJi}$ , длины волн  $\lambda_{bJi}$ , плотности  $\rho_{bJi}$  по формулам

$$\varepsilon_{bJi} = 2\varepsilon_{bJ} S_{iu}, \ \lambda_{bJi} = a_{\lambda} / \varepsilon_{bJi}, \ \rho_{bJi} = (2 / \lambda_{bJi})^2.$$
(8)

Отметим, что в данной модели строго выполняется резонансное условие: энергетическая щель  $\Delta_{bJ}$  суперджета из (1) равна энергии  $\varepsilon_{bJ2}$  акустической ветви спектра. Энергия другой акустической ветви спектра  $\varepsilon_{bJ1} = 79.32353006$  meV находится в интервале между  $\Delta_{\gamma b}$  и  $\Delta_{\gamma h}$  из (2) для гамма-всплесков от БНЗ и БЧД. Энергии оптических ветвей спектра  $\varepsilon_{bJ3} =$ = 769.209388 meV,  $\varepsilon_{bJ4} = 904.6231229$  meV дают возможность выполнить оценки длин волн  $\lambda_{bJ3} = 1.611582008$  µm,  $\lambda_{bJ4} = 1.370343051$  µm, плотностей  $\rho_{bJ3} = 1.540122164$  µm<sup>-2</sup>,  $\rho_{bJ4} = 2.130106844$  µm<sup>-2</sup>. На основе параметров  $\overline{\xi}_{0J}$  из (6) и  $\xi_{mc}$  из [31] вводим вероятности  $P_W$ ,  $P'_W$  и  $P_{mc}$ ,  $P'_{mc}$  соотношениями

$$P_{W} = 2 / (2 + \overline{\xi}_{0J}) = \cos^{2} \theta_{W},$$

$$P_{W}' = \overline{\xi}_{0J} / (2 + \overline{\xi}_{0J}) = \sin^{2} \theta_{W},$$

$$P_{W} + P_{W}' = 1, \ P_{mc} = 1 / (1 + \xi_{mc}),$$

$$P_{mc}' = \xi_{mc} / (1 + \xi_{mc}) = \sin^{2} \theta_{mc},$$

$$P_{mc} + P_{mc}' = 1, \ \xi_{mc} = S_{12u}.$$
(9)

Численные значения  $P'_W = 0.231158391$ ,  $P'_{mc} = 0.013505396$ . Здесь угол  $\theta_W$  имеет смысл угла Кабиббо [5]. Учитывая (8) и (9), далее находим плотности  $\rho_{mc}$ ,  $\rho'_{mc}$  для частиц ферми-типа и  $\rho_{ex}$ ,  $\rho'_{ex}$  для частиц бозе-типа:

$$\rho_{mc} = P_{mc} \rho_{bJ4}, \ \rho'_{mc} = P'_{mc} \rho_{bJ4}, 
\rho_{mc} + \rho'_{mc} = \rho_{bJ4}, \ \rho_{bJ3} = P_W \rho_{ex}, 
\rho'_{ex} = P'_W \rho_{ex}, \ \rho_{ex} - \rho'_{ex} = \rho_{bJ3}.$$
(10)

Численные значения  $\rho_{mc} = 2.101338903 \ \mu m^{-2}$ ,  $\rho_{ex} = 2.003172235 \ \mu m^{-2}$ . С учетом (8) и (10) находим характерные энергии  $\varepsilon_{mc} = 898.4937097 \ meV$  и  $\varepsilon_{ex} = 877.2555744 \ meV$  для частиц соответственно ферми- и бозе-типов. На основе квантовых чисел  $N_{b0}^* = 41.02315538 \ [5]$ ,  $n_{A0}$  из (6),  $n_g$  вводим параметр  $\sin \varphi_{b\alpha}^*$ , вероятности  $P_g$ ,  $P'_g$  по формулам

$$\sin \varphi_{b\alpha}^{*} = 1 / N_{b\alpha}^{*},$$

$$N_{b\alpha}^{*} = N_{b0}^{*} + 0.5 \ n_{A0},$$

$$P_{g} = n_{g} / (n_{g} + \sin \varphi_{b\alpha}^{*}),$$
(11)

где  $P_g + P'_g = 1$ . Численные значения  $\sin \phi_{b\alpha}^* = 0.014276236$ ,  $N_{b\alpha}^* = 70.04647444$ ,  $P'_g = 0.017532424$ . С учетом (11) находим функции плотностей распределения для частиц бозе-типа и энергии  $\varepsilon_{bJ}^*$ ,  $\varepsilon_{\rm PL}$ :

$$f'_{g} = 1/P_{g}, \ f_{g} = P'_{g}/P_{g}, \ f'_{g} - f_{g} = 1,$$
  

$$\epsilon^{*}_{bJ} = f'_{g} \epsilon_{bJ}, \ f'_{gc} = 1/P'_{g}, \ f_{gc} = P_{g}/P'_{g},$$
  

$$f'_{gc} - f_{gc} = 1, \ \epsilon_{PL} = \epsilon^{*}_{bJ} - (\epsilon_{bJ1} + \epsilon_{bJ2}).$$
(12)

Численные значения  $f'_g = 1.017845295$ ,  $f'_{gc} = 57.03717954$ ,  $2\varepsilon^*_{bJ} = 1700.0943$  meV, энергия люминесценции  $2\varepsilon_{\rm PL} = 1429.26683$  meV.

Введем функции плотностей распределения  $f_{PL}$  и  $f'_{PL}$  для описания фотолюминесценции (PL), а также  $f_{PLC}$  и  $f'_{PLC}$  для описания сверхфотолюминесценции (SPL) соответственно в основном и возбужденном состояниях по формулам

$$f_{\rm PL} = \left\langle \hat{c}_{\rm PL}^{+} \hat{c}_{\rm PL} \right\rangle = \sin \varphi_{b\alpha}^{*}, \quad f_{\rm PL}^{\prime} - f_{\rm PL} = 1,$$

$$\varepsilon_{\rm PL}^{*} = f_{\rm PL}^{\prime} \varepsilon_{\rm PL}, \quad f_{\rm PLC} = \left\langle \hat{c}_{\rm PLC}^{+} \hat{c}_{\rm PLC} \right\rangle = N_{b\alpha}^{*},$$

$$f_{\rm PLC}^{\prime} - f_{\rm PLC} = 1, \quad N_{\rm SPL} = 2f_{\rm PLC}^{\prime} + \overline{n}_{fv}.$$
(13)

Численное значение энергии PL равно  $2\varepsilon_{PL}^* = 1449.671381$  meV. Учет процесса рассеяния фотонов на фононах приводит к числу квантов SPL, равному  $N_{SPL} = 144.0697269$ , которое практически совпадает с числом квантов  $f_{rc}$  из (4) и (5) для основного конденсатного состояния реликтовых фотонов. Это указывает на то, что для частиц суперджета наблюдается SPL.

## 3. Датчики и сенсоры на основе новых материалов с фрактальной структурой

Для частиц суперджета роль внешнего источника выполняет взрыв сверхновой звезды. Сигналы наблюдаются на стохастическом фоне, поперечные сечения частиц джетов допускают описание в терминах фрактальной размерности  $\overline{n}_{fv}$ . При создании датчиков и сенсоров на основе новых материалов с фрактальной структурой и при их использовании для наблюдения фото- и сверхфотолюминесценции роль внешнего источника может выполнять накачка (pump-probe spectroscopy method – PPSM [32]). Возникает задача о создании теоретических моделей для описания основных параметров таких датчиков и сенсоров.

На основе выражений (10) для плотностей  $\rho_{mc}$ ,  $\rho_{ex}$  запишем соотношения

$$\rho_{mc} = \rho_{bJ4} \cos^2 \theta_{mc} = (2 / \lambda_{mc})^2,$$
  

$$\epsilon_{mc} = a_{\lambda} / \lambda_{mc},$$
  

$$\rho_{ex} = \rho_{bJ3} \cos^2 \theta_W = (2 / \lambda_{ex})^2,$$
  

$$\epsilon_{ex} = a_{\lambda} / \lambda_{ex}.$$
(14)

Из (14) находим численные значения длин волн  $\lambda_{mc} = 1.379691362$  µm и  $\lambda_{ex} = 1.41309334$  µm для частиц соответственно ферми и бозе-типов. Полученные значения длин волн  $\lambda_{mc}$ ,  $\lambda_{ex}$  можно использовать в качестве оценок толщины образцов, которые были использованы для исследования PL и SPL в работе [32]. В образцах из [32] реализованы полупроводниковые муаровые сверхрешетки на основе WSe<sub>2</sub> / WS<sub>2</sub>. Структура таких сверхрешеток пред-

ставляет собой конструкцию из двух шероховатых слоев, которые повернуты относительно друг друга на угол 60°.

С учетом квантовых чисел  $N_{b0}^*$ ,  $n_G$  из (5) и числа квантов суперфотолюминесценции  $N_{\rm SPL}$  из (13) по формулам

$$N_{SPL}^{*} = N_{SPL} - (N_{b0}^{*} + n_{G}),$$

$$\lambda_{mc}^{*} = \lambda_{mc} / N_{SPL}^{*},$$

$$\lambda_{ex}^{*} = \lambda_{ex} / N_{SPL}^{*},$$

$$\rho_{mc}^{*} = (N_{SPL}^{*})^{2} \rho_{mc},$$

$$\rho_{ex}^{*} = (N_{SPL}^{*})^{2} \rho_{ex}$$
(15)

находим эффективные число квантов  $N_{SPL}^* = 100.0465715$ , длины волн  $\lambda_{mc}^* = 13.79049118$  nm и  $\lambda_{ex}^* = 14.12435547$  nm, плотности  $\rho_{mc}^* = 2.10329661 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-2</sup> и  $\rho_{ex}^* = 2.005038485 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-2</sup> для квазичастиц соответственно ферми и бозе-типов. Указанные плотности практически совпадают с экспериментальными значениями плотностей из [32]. Далее на основе структурных параметров  $S_{iu}$  из (8) и эффективных длин волн из (15) по формулам

$$(\lambda_{ex}^*)^2 S_{2u}^2 = r_{ex}^2 S_{1u}^2, \ (\lambda_{mc}^*)^2 S_{2u}^2 = r_{mc}^2 S_{1u}^2$$
(16)

находим характерные радиусы  $r_{ex} = 9.987427535$  nm и  $r_{mc}$  9.75134983 nm для наночастицы и наноячейки. Отметим, что значение радиуса наночастицы  $r_{ex}$  близко к размеру малых металлических частиц (агрегатов), внедренных в диэлектрическую матрицу из [22]. Основными механизмами неоднородного уширения спектральных линий для системы таких частиц в [22] были разброс их размеров и шероховатость поверхности отдельной частицы. Энергетический спектр имел тонкую структуру, элементарными возбуждениями являлись дипольные плазмоны. При этом возможно образование контактов таких металлических частиц с торцами диэлектрической или полупроводниковой трубки, которая имеет меньший радиус  $r_{mc}$ .

Знание фрактального параметра  $\bar{n}_{fv}$  из (13) (учет процесса рассеяния фотонов на фононах), параметра  $\bar{\xi}_{0J}$  из (6) дает возможность ввести параметр  $\psi_{PLA} = 0.203050046$  и выполнить оценку энергии активации  $\varepsilon_{PLA} = 290.2126952$  meV на основе энергии фотонной люминесценции  $\varepsilon_{PL}$  из (12) по формулам

$$\psi_{\text{PLA}} = (\overline{n}_{fv} - 1) / (n_g \xi_{0J}),$$
  

$$\varepsilon_{\text{PLA}} = 2\psi_{\text{PLA}} \varepsilon_{\text{PL}},$$
  

$$\varepsilon_{\text{PL}} = n_g \varepsilon_{Lg}.$$
(17)

Здесь энергия  $\varepsilon_{Lg} = 89.3291769$  meV.

С учетом эффективной восприимчивости  $\chi_{AJ}$  из (7) далее находим энергетические щели  $\Delta_{PLA} = 54.75392946$  meV и  $\Delta_{Lg} = 54.35357969$  meV, соответствующие им эффективные температуры  $T_{PLA} = 317.7249201$  К и  $T_{Lg} = 315.4017791$  К, полевую щель  $\Delta_{gA} = 50.04372125$  µeV из соотношений

$$\Delta_{PLA} = \chi_{AJ} \, \varepsilon_{PLA},$$

$$\Delta_{Lg} \, \varepsilon_{PLA} = \overline{n}_{f\nu} \, \varepsilon_{Lg}^{2},$$

$$T_{PLA} = a_{T} \, \Delta_{PLA},$$

$$T_{Lg} = a_{T} \, \Delta_{Lg},$$

$$\Delta_{gA} = (\Delta_{PLA} - \Delta_{Lg}) / n_{g}.$$
(18)

Плотность лептонов  $\Omega_{\tau L}$  вносит дополнительный вклад в восприимчивость  $\chi_{AJ}$ . Это приводит к появлению новой восприимчивости  $\chi_{AJL} = 0.189574711$ , которая связана с энергетической щелью  $\Delta_{AJL} = 53.08964851$  meV, температурой  $T_{AJL} = 308.0674666$  K соотношениями

$$\chi_{AJL} = (1 + 2\Omega_{\tau L}) \chi_{AJ},$$
  

$$\Delta_{AJL} = \chi_{AJL} \varepsilon_{HG},$$
  

$$T_{AJL} = a_T \Delta_{AJL}.$$
(19)

С другой стороны, учет дополнительного вклада от плотности лептонов приводит к перенормировке основных параметров из (19) на энергетическую щель  $\Delta_{\rm PLB} = 55.01698782$  meV, эффективную температуру  $T_{\rm PLB} = 319.2513895$  K, полевую щель  $\Delta_{gB} = 82.92601625$  µeV по формулам

$$\Delta_{\rm PLB} = \chi_{\rm AJL} \varepsilon_{\rm PLA},$$

$$T_{\rm PLB} = a_T \Delta_{\rm PLB},$$

$$\Delta_{gB} = (\Delta_{\rm PLB} - \Delta_{Lg}) / n_g.$$
(20)

Далее на основе энергий  $2\varepsilon_{bJ} = 1697.065838 \text{ meV}$  из (8),  $2\varepsilon_{bJ}^*$  из (12) и параметра  $(\xi'_0)^2 = 1.031259246$  из [16] находим энергию  $2\varepsilon_{bJA} = 1750.155485 \text{ meV}$ , энергетическую щель  $2\varepsilon_{bJA} = 50.020535 \text{ meV}$  по формулам

$$2\varepsilon_{bJA} = (\xi'_0)^2 \ 2\varepsilon_{bJ},$$

$$\Delta_{bJA} = 2\varepsilon_{bJA} - 2\varepsilon^*_{bJ} = \Delta_{ex} + \Delta^*_{ex},$$

$$\Delta_{ex} = 2\varepsilon_{ex} - (2\varepsilon_{PL} + \varepsilon_{PLA}),$$

$$\Delta_{BA} = 2\Delta_{PLB} - \Delta_{bJA}.$$
(21)

Из (21) следует возможность расщепления щели  $\Delta_{bJA}$  на две щели с различными энергиями связи  $\Delta_{ex} = 35.031624$  meV и  $\Delta_{ex}^* = 14.988911$  meV, численные значения которых практически совпадают с экспериментальными данными из [32]. Отметим, что энергетическая щель  $\Delta_{BA} = 60.01344064$  meV близка к энергии связи для экситонов при комнатной температуре в тонких полупроводниковых пленках (ZnO, SiB, SiP) из работы [33]. Для исследования параметров ансамбля квантовых наноразмерных активных объектов (квантовых точек) в этих пленках применялась угловая оптическая эхоспектроскопия. Из выражений (18)–(20) следует, что изменения эффективной восприимчивости активных объектов приводят к изменениям температур ( $T_{PLA}$  на  $T_{PLB}$ ) и полевых щелей ( $\Delta_{gA}$  на  $\Delta_{gB}$ ). Данный эффект можно использовать для создания высокочувствительных сенсоров.

В работе [34] методом магнетронного распыления были получены графитоподобные пленки на диэлектрической подложке. На температурной зависимости сопротивления таких пленок наблюдается основной максимум сопротивления вблизи  $T_{AJL}$  и локальный максимум вблизи  $T_{PLA}$ . При температурах выше  $T_{PLA}$  сопротивление немонотонно падает, что указывает на полупроводниковый характер и изменение подвижности носителей тока. При этом на температурной зависимости сопротивления возможно появление дополнительных локальных максимумов при температурах  $T_{BA} = 348.2446981$  К и  $T_{BA}^* = 377.2380067$  K, определяемых по формулам

$$T_{BA} = a_T \Delta_{BA},$$

$$T_{BA}^* = a_T \Delta_{BA}^*,$$

$$\Delta_{BA}^* = 2\Delta_{BA} - \Delta_{PLB}.$$
(22)

Здесь энергия  $\Delta_{BA}^* = 65.00989346$  meV. Оценка энергии активации находится вблизи энергии  $\varepsilon_{PLA}$ . В этой же работе [34] получены графитоподобные пленки на металлических подложках (титан, хромистая сталь). В таких пленках был реализован контакт металл–полупроводник. Полученные вольт-амперные зависимости контакта указывают на переход этого контакта в открытое состояние при малых значениях напряжения, близких к полевым щелям  $\Delta_{gA}$ ,  $\Delta_{gB}$ . Этот эффект для контакта металл–графитоподобная пленка может иметь преимущества перед другими материалами с фрактальной структурой при создании высокочувствительных сенсоров.

#### Выводы

Рассмотрены некоторые особенности когерентных эффектов типа бозонных эха, лавины на квазичастицах. Современные экспериментальные исследования подтверждают научную дальновидность профессора У.Х. Копвиллема и дают возможность развития теории когерентных эффектов на квазичастицах типа легкого и тяжелого бозонов Хиггса.

Теоретически установлены основные параметры гамма-всплеска (GRB 221009А) и релятивистского суперджета, возникающих в результате взрыва сверхновой звезды. Выполнены оценки основных параметров (характерных энергий, длин волн, плотностей) квазичастиц ферми- и бозе-типов, входящих в состав суперджета. Установлено наличие конденсатных состояний реликтовых фотонов. Выполнены оценки вклада от стохастического фона и процесса рассеяния фотонов на фононах, энергий фотолюминесценции. Показано, что наличие конденсатных состояний приводит к явлению сверхфотолюминесценции.

Предложено использование новых материалов с фрактальной структурой для создания датчиков и высокочувствительных сенсоров в квантовой электронике. В рамках предложенных теоретических моделей получены оценки основных параметров таких датчиков и сенсоров. Перспективными материалами являются материалы, где реализован контакт металл–графитоподобная пленка при комнатных температурах. Экспериментальное исследование основных параметров таких пленок требует привлечения методов лазерной спектроскопии, люминесцентной спектроскопии, PPSM, угловой оптической эхо-спектроскопии.

- 1. *V.S. Abramov*, in book: Applied Non-Linear Dynamical Systems, Jan Awrejcewicz (Ed.), Springer Proceedings in Mathematics & Statistics **93**, 337 (2014).
- 2. V.S. Abramov, Chaotic Modeling and Simulation (CMSIM) No 1, 3 (2017).
- 3. У.Х. Копвиллем, Изв. АН СССР. Сер. физ. 37, 2010 (1973).
- 4. У.Х. Копвиллем, в кн.: Гравитация, Наукова думка, Киев (1972).
- 5. В.С. Абрамов, Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки № 1, 58 (2023).
- 6. *В.С. Абрамов*, Изв. РАН. Сер. физ. **84**, 371 (2020); *V.S. Abramov*, Bull. Rus. Acad. Sci. Phys. **84**, 284 (2020).
- V.S. Abramov, in book: 15th Chaotic Modeling and Simulation International Conference (Springer Proceedings in Complexity), C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis (Eds.), Springer Nature Switzerland AG (2023), P. 1.
- 8. *M. Duer, T. Aumann, R. Gernhäuser et al.*, Nature **606**, 678 (2022).
- R. Albanese et al. (SND@LHC Collaboration), Phys. Rev. Lett. 131, 031802 (2023).
- 10. У.Х. Копвиллем, ЖЭТФ 42, 1333 (1962).
- 11. В.Р. Нагибаров, У.Х. Копвиллем, ЖЭТФ. 52, 936 (1967).
- 12. В.Р. Нагибаров, У.Х. Копвиллем, ЖЭТФ 54, 312 (1968).
- 13. В.М. Галицкий, С.П. Гореславский, В.Ф. Елесин, ЖЭТФ 57, 207 (1969).
- 14. В.С. Абрамов, У.Х. Копвиллем, Изв. ВУЗов. Сер. Физика 36, № 7, 5 (1993).
- 15. В.С. Абрамов, ФНТ **22**, 531 (1996).
- 16. *В.С. Абрамов*, Изв. РАН. Сер. физ. **81**, 625 (2017); *V.S. Abramov*, Bull. Rus. Acad. Sci. Phys. **81**, 579 (2017).
- 17. R.H. Dicke, Phys. Rev. 93, 99 (1954).
- 18. S. Dichiara, J.D. Gropp, J.A Kennea, N.P.M. Kuin, A.Y. Lien, F.E. Marshall, A. Tohuvavohu, M.A. Williams, The Astronomer's Telegram № 15650, 1 (2022).

#### Физика и техника высоких давлений 2024, том 34, № 1

- 19. В.В. Самарцев, В.Г. Никифоров, Фемтосекундная лазерная спектроскопия, Тровант, Москва (2017).
- 20. К.Р. Каримуллин, А.И. Аржанов, А.В. Наумов, Изв. РАН. Сер. физ. **81**, 1581 (2017); К.R. Karimullin, А.V. Naumov, А.I. Arzhanov, Bull. Rus. Acad. Sci. Phys. **81** 1396 (2017).
- 21. В.С. Абрамов, У.Х. Копвиллем, Оптика и спектроскопия 35, 1143 (1973).
- 22. В.С. Абрамов, У.Х. Копвиллем, Изв. АН СССР. Сер. физ. 37, 2198 (1973).
- В.С. Абрамов, У.Х. Копвиллем, в кн.: Ядерный квадрупольный резонанс, В.С. <u>Гречишкин</u> (ред.), Калининград. гос. ун-т, Калининград (1976), вып. 1, с. 134.
- 24. В.С. Абрамов, В.С. Забелина, У.Х. Копвиллем, в кн.: Когерентные методы в акустических и оптических измерениях: Материалы конф., 18-21 сент. 1979 г., г. Хабаровск, ДВНЦ АН СССР, Владивосток (1981).
- 25. Zhi-Chao Zhao, Yong Zhou, Sai Wang, arXiv:2210.10778v3 [astro-ph.HE] 29 Jan 2023.
- 26. В.С. Абрамов, Изв. РАН. Сер. физ. **83**, 138 (2019); V.S. Abramov, Bull. Rus. Acad. Sci. Phys. **83**, 364 (2019).
- 27. В.С. Абрамов, Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки № 1, 55 (2018).
- 28. В.С. Абрамов, Изв. РАН. Сер. физ. 86, 1047 (2022); V.S. Abramov, Bull. Rus. Acad. Sci. Phys. 86, 870 (2022).
- 29. V.S. Abramov, in book: 14th Chaotic Modeling and Simulation International Conference (Springer Proceedings in Complexity), C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis (Eds.), Springer Nature Switzerland AG (2022), P. 1.
- 30. В.С. Абрамов, Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки № 3, 16 (2021).
- 31. В.С. Абрамов, Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки № 1, 66 (2022).
- 32. R. Xiong, J.H. Nie, S.L. Brantly, P. Hays, R. Sailus, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, C. Jin, Science **380**, 860 (2023).
- 33. I.I. Popov, N.S. Vashurin, S.E. Putilin, S.A. Stepanov, N. I. Sushentsov, Physics of Wave Phenomena 23, 101 (2015).
- 34. А.И. Изотов, Г.В. Кильман, В.В. Сироткин, Р.В. Шалаев, ФТВД **32**, № 3, 76 (2022).

#### V.S. Abramov

# SPONTANEOUS DEFORMATION AND SOME FEATURES OF COHERENT EFFECTS ON QUASIPARTICLES

Using the scientific heritage of Professor W.H. Copwillem on the features of coherent effects on quasiparticles, the role of spontaneous deformation is shown with respect to the appearance of local phonon (photon) modes in a semiconductor. The effects of photon luminescence and superluminescence on the quasiparticles of relativistic jets are discussed. The use of new materials with a fractal structure for the creation of highly sensitive sensors has been proposed.

**Keywords:** coherent effects on quasiparticles, spontaneous deformation, composite particles, gamma-ray bursts, materials with a fractal structure, highly sensitive sensors

PACS: 65.40.Gr, 65.40.Ba, 62.20.-x

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

## НЕТРАДИЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПОЛНЫМ НАБОРОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИСХОДЯ ИЗ ИХ ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

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

#### Статья поступила в редакцию 13 марта 2024 года

Получены простые, но в то же время нетривиальные связи между термодинамическими коэффициентами на основе применения метода якобианов, в том числе с использованием калибровочного соотношения. Приводимые в работе взаимосвязи между термодинамическими коэффициентами в основном носят эксклюзивный характер.

**Ключевые слова:** термодинамические коэффициенты, дилатометрия, калориметрия, калибровочное соотношение, метод якобианов, единичные якобианы

#### Введение

Традиционно для описания физического состояния конденсированной среды используют термодинамические коэффициенты [1–13]. Они характеризуют дилатометрические и калориметрические свойства системы (прил. 1). Дилатометрия описывает механические свойства среды и связана с определением изменения таких параметров, как давление P и объем V. Калориметрия же описывает тепловые характеристики и устанавливает связи между энтропией S и другими физическими переменными. В обоих случаях важнейшей особенностью является зависимость вышеобозначенных параметров от температуры Т. В своей основе термодинамика оперирует четырьмя переменными (P,V,S,T) и их взаимозависимостями. С математической точки зрения термодинамические коэффициенты определяются через соответствующие удельные (прил. 1) производные. Существуют 12 термодинамических коэффициентов, среди которых всего три являются независимыми. Выбор последних произволен и обусловлен, например, удобством описания физической реальности посредством эксперимента. С точки зрения математических расчетов, связанных с установлением соотношений между термодинамическими коэффициентами, удобно использовать методологию якобианов. Указанную технику можно унифицировать путем введения таких понятий, как условные единицы: единичные якобианы типа  $\partial(x, y) / \partial(x, y) = 1$ , где переменные (x, y) выбираются из множества вышеуказанных термодинамических величин, а также калибровочных соотноше-

© Д.А. Червинский, А.В. Христов, В.В. Шелест, 2024

ний вида  $\partial(S,T)/\partial(V,P) = 1$  или  $\partial(V,P)/\partial(S,T) = 1$  [1–13]. В этом контексте целесообразно использовать единичные якобианы путем перемножения, например, следующим образом:

$$1 = \frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)} \cdot \frac{\partial(x,y)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(S,T)}{\partial(x,y)} \cdot \frac{\partial(x,y)}{\partial(V,P)},$$
  
$$1 = \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,T)} \cdot \frac{\partial(x,y)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(V,P)}{\partial(x,y)} \cdot \frac{\partial(x,y)}{\partial(S,T)}.$$

Очевидно, что число таких единичных якобианов равно восьми.

Техника расчетов с использованием подобных якобианов подразумевает обращение с ними так же, как с обычными дробями.

# 1. Стандартный расчет дилатометрических коэффициентов, основанный на применении единичных якобианов в сжатой форме

Получим равенства, связывающие термодинамические производные, из которых следуют связи между термодинамическими коэффициентами. Во всех расчетах будем опираться на определения, приведенные в прил. 1.

При вычислениях придерживаемся схемы, включающей в себя применение восьми единичных якобианов, среди которых два калибровочных и шесть тривиальных. В этом контексте обобщающая совокупность выражений для изобарического коэффициента расширения будет такой:

$$\begin{aligned} \alpha_{P} &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial (V,P)}{\partial (T,P)} \cdot \frac{\partial (S,T)}{\partial (V,P)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial (V,P)}{\partial (T,P)} \cdot \frac{\partial (V,P)}{\partial (S,T)} = \\ &= \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial (V,P)}{\partial (T,P)} \cdot \frac{\partial (S,T)}{\partial (S,T)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial (V,P)}{\partial (T,P)} \cdot \frac{\partial (V,P)}{\partial (V,P)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial (V,P)}{\partial (T,P)} \cdot \frac{\partial (S,P)}{\partial (S,P)} = \\ &= \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial (V,P)}{\partial (T,P)} \cdot \frac{\partial (S,V)}{\partial (S,V)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial (V,P)}{\partial (T,P)} \cdot \frac{\partial (P,T)}{\partial (P,T)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial (V,P)}{\partial (T,P)} \cdot \frac{\partial (V,T)}{\partial (V,T)}. \end{aligned}$$
(1.1)

После элементарных преобразований «дробей» (т.е. якобианов) из (1.1) получаем следующее выражение:

$$\alpha_{P} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial (V, P)}{\partial (V, P)} \cdot \frac{\partial (S, T)}{\partial (T, P)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial (V, P)}{\partial (S, T)} \cdot \frac{\partial (V, P)}{\partial (T, P)} =$$

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

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

$$(1.2)$$

Если в (1.2) некоторые якобианы заменим на термодинамические коэффициенты (прил. 1), то придем к результату

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{l_T^{(V)}}{VT} = \frac{C_P}{Vm_P^{(T)}} = \frac{T}{Vm_V^{(T)}} \cdot \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,P)} = \frac{P\beta_V}{K_T}.$$
(1.3)

Здесь встречается якобиан  $\partial(S,V)/\partial(T,P)$ , который преобразуем по схеме, предложенной в прил. 2. Таким образом, обобщающее выражение (1.3) предстает в виде

$$\alpha_{P} = -\frac{l_{T}^{(V)}}{VT} = \frac{C_{P}}{Vm_{P}^{(T)}} = \frac{P\beta_{V}}{K_{T}} = -\frac{T}{m_{V}^{(T)}}V\alpha_{S}\alpha_{P} =$$
$$= \frac{C_{P}}{m_{V}^{(T)}K_{S}} = \frac{\alpha_{S}l_{T}^{(V)}}{m_{V}^{(T)}} = \frac{C_{V}}{m_{V}^{(T)}K_{T}}.$$
(1.4)

При определении коэффициентов расширения (1.3) и (1.4) опущены тривиальные равенства. В дальнейшем также будем придерживаться этого правила.

Теперь рассмотрим соотношения, связанные с адиабатическим коэффициентом расширения.

Опираясь на отработанную схему вычисления коэффициента изобарического расширения (1.1)–(1.4), последовательно приходим к результатам

$$\alpha_{S} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{S} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial (V,S)}{\partial (T,S)} \cdot \frac{\partial (S,T)}{\partial (V,P)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial (V,S)}{\partial (T,S)} \cdot \frac{\partial (V,P)}{\partial (S,T)} =$$

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

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

$$(1.5)$$

Меняя знаменатели, получаем

$$\alpha_{S} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{S} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial (V,S)}{\partial (V,P)} \cdot \frac{\partial (S,T)}{\partial (T,S)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial (V,S)}{\partial (S,T)} \cdot \frac{\partial (V,P)}{\partial (T,S)} =$$

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

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

$$(1.6)$$

Переходя теперь к термодинамическим коэффициентам, находим

$$\alpha_{S} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{S} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{m_{V}^{(T)}}{T} = \frac{P\beta_{S}}{K_{S}} =$$

$$= \frac{T}{V l_{T}^{(V)}} \cdot \frac{\partial (V, S)}{\partial (P, T)} = -\frac{C_{V}}{V l_{T}^{(P)}}.$$
(1.7)

В выражение (1.7) входит якобиан, который может быть преобразован в соответствии с прил. 2. Таким образом, будем иметь

$$\alpha_{S} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{S} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{m_{V}^{(T)}}{T} = \frac{P\beta_{S}}{K_{S}} = -\frac{C_{V}}{Vl_{T}^{(P)}} =$$
$$= -\frac{TV\alpha_{S}\alpha_{P}}{l_{T}^{(V)}} = \frac{C_{P}}{l_{T}^{(V)}K_{S}} = \frac{\alpha_{P}m_{V}^{(T)}}{l_{T}^{(V)}} = \frac{C_{V}}{l_{T}^{(V)}K_{T}}.$$
(1.8)

Теперь перейдем к установлению соотношений, связанных с коэффициентами упругости.

Используя указанную схему расчетов коэффициентов расширения, обобщенный вариант вычисления изотермического коэффициента упругости запишем следующим образом:

$$K_{T} = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T} = -V \frac{\partial (P,T)}{\partial (V,T)} \cdot \frac{\partial (S,T)}{\partial (V,P)} = -V \frac{\partial (P,T)}{\partial (V,T)} \cdot \frac{\partial (V,P)}{\partial (S,T)} =$$

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

$$= -V \frac{\partial (P,T)}{\partial (V,T)} \cdot \frac{\partial (S,V)}{\partial (S,V)} = -V \frac{\partial (P,T)}{\partial (V,T)} \cdot \frac{\partial (V,T)}{\partial (V,T)} = -V \frac{\partial (P,T)}{\partial (V,T)} \cdot \frac{\partial (P,T)}{\partial (P,T)}.$$
(1.9)

Вновь работая с якобианами как с дробями, выражение (1.9) превращаем в такую цепочку равенств:

$$K_{T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T} = -V \frac{\partial (P,T)}{\partial (V,P)} \cdot \frac{\partial (S,T)}{\partial (V,T)} = -V \frac{\partial (P,T)}{\partial (S,T)} \cdot \frac{\partial (V,P)}{\partial (V,T)} =$$

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

$$= -V \frac{\partial (P,T)}{\partial (S,V)} \cdot \frac{\partial (S,V)}{\partial (V,T)} = -V \frac{\partial (P,T)}{\partial (V,T)} \cdot \frac{\partial (V,T)}{\partial (V,T)} = -V \frac{\partial (P,T)}{\partial (P,T)} \cdot \frac{\partial (P,T)}{\partial (V,T)}. \quad (1.10)$$

Заметим, что в (1.10) присутствуют якобианы  $\partial(S, P) / \partial(V, T)$  и  $\partial(P, T) / \partial(S, V)$ , требующие расшифровки (см. прил. 2). В этом контексте согласно прил. 1, 2 формула (1.10) будет выглядеть следующим образом:

$$K_{T} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T} = \frac{l_{T}^{(P)}}{T\alpha_{P}} = \frac{VTP\beta_{V}}{l_{T}^{(V)}} = -V\frac{l_{T}^{(P)}}{l_{T}^{(V)}} =$$

$$= \frac{P\beta_{V}}{\alpha_{P}} = \frac{V}{T}\frac{m_{P}^{(T)}l_{T}^{(P)}}{C_{P}} = VTP^{2}\frac{\beta_{S}\beta_{V}}{C_{P}} = \frac{K_{S}C_{V}}{C_{P}} =$$

$$= VP\frac{\beta_{S}l_{T}^{(P)}}{C_{P}} = VP\frac{\beta_{V}m_{P}^{(T)}}{C_{P}} = -\frac{1}{TV}\frac{C_{V}}{\alpha_{P}\alpha_{S}} =$$

$$= -VT\frac{C_{V}}{l_{T}^{(P)}m_{V}^{(T)}} = \frac{C_{V}}{l_{T}^{(V)}\alpha_{S}} = -\frac{C_{V}}{\alpha_{P}m_{V}^{(T)}}.$$
(1.11)

Преобразуем теперь адиабатический коэффициент упругости.

Как и ранее, в соответствии с принятой схемой расчетов, обобщенный вариант вычисления изотермического коэффициента упругости вначале запишем следующим образом:

$$K_{S} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S} = -V\frac{\partial(P,S)}{\partial(V,S)} \cdot \frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)} = -V\frac{\partial(P,S)}{\partial(V,S)} \cdot \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,T)} =$$

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

$$= -V\frac{\partial(P,S)}{\partial(V,S)} \cdot \frac{\partial(S,V)}{\partial(S,V)} = -V\frac{\partial(P,S)}{\partial(V,S)} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)} = -V\frac{\partial(P,S)}{\partial(V,S)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)}. \quad (1.12)$$

Далее, работая с якобианами как с дробями, выражение (1.12) превращаем в следующую цепочку равенств:

$$K_{S} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S} = -V\frac{\partial(P,S)}{\partial(V,P)} \cdot \frac{\partial(S,T)}{\partial(V,S)} = -V\frac{\partial(P,S)}{\partial(S,T)} \cdot \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,S)} =$$

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

$$= -V\frac{\partial(P,S)}{\partial(S,V)} \cdot \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,S)} = -V\frac{\partial(P,S)}{\partial(V,T)} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} = -V\frac{\partial(P,S)}{\partial(P,T)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,S)}.$$
(1.13)

Перепишем выражение (1.13) в терминах термодинамических коэффициентов (см. прил. 1). Учитывая, что здесь присутствует якобиан  $\partial(P,S)/\partial(V,T)$ , который может быть преобразован в соответствии с прил. 2, будем иметь окончательный результат:

$$K_{S} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S} = -\frac{1}{T}\frac{m_{P}^{(T)}}{\alpha_{S}} = VPT\frac{\beta_{S}}{m_{V}^{(T)}} =$$
$$= -P\frac{\beta_{S}}{\alpha_{S}} = V\frac{m_{P}^{(T)}}{m_{V}^{(T)}} = \frac{V}{T}\frac{m_{P}^{(T)}l_{T}^{(P)}}{C_{V}} = VTP^{2}\frac{\beta_{S}\beta_{V}}{C_{V}} =$$
$$= VP\frac{\beta_{S}l_{T}^{(P)}}{C_{V}} = VP\frac{\beta_{V}m_{P}^{(T)}}{C_{V}} = \frac{C_{P}K_{T}}{C_{V}}.$$
(1.14)

Теперь рассмотрим зависимости, определяющие термические коэффициенты изменения давления в изохорических и адиабатических процессах. Преобразуем в этой связи коэффициент изменения давления с изменением температуры при постоянном объеме.

На начальном этапе подобно предыдущим случаям используем калибровочные соотношения в сжатой форме, а также тривиальные единичные якобианы. В результате имеем

$$\beta_{V} = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,T)} =$$

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

$$= \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(V,S)} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)}. \quad (1.15)$$

Теперь, поступая с якобианами как с дробями, поменяем местами «знаменатели»:

$$\beta_{V} = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial (P, V)}{\partial (V, P)} \frac{\partial (S, T)}{\partial (T, V)} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial (P, V)}{\partial (S, T)} \frac{\partial (V, P)}{\partial (T, V)} =$$

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

$$= \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial (P, V)}{\partial (V, S)} \frac{\partial (V, S)}{\partial (T, V)} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial (P, V)}{\partial (V, T)} \frac{\partial (V, T)}{\partial (T, V)} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial (P, V)}{\partial (P, T)} \frac{\partial (P, T)}{\partial (T, V)} =$$
(1.16)

Опираясь на прил. 1, заменим некоторые якобианы в (1.16) на термодинамические коэффициенты. В результате получим

$$\beta_V = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{l_T^{(V)}}{PT} = -\frac{1}{P} \frac{T}{m_P^{(T)}} \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)} =$$
$$= \frac{C_V}{Pm_V^{(T)}} = -\frac{\alpha_P K_T}{P}.$$
(1.17)

Далее, пользуясь прил. 2, расшифровываем якобиан  $\partial(S, P) / \partial(T, V)$ . В результате выражение (1.17) принимает окончательный вид

.....

$$\beta_V = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{l_T^{(V)}}{PT} = TP \frac{\beta_S \beta_V}{m_P^{(T)}} = -\frac{K_S C_V}{V P m_P^{(T)}} =$$
$$= \frac{\beta_S l_T^{(P)}}{m_P^{(T)}} = \frac{C_P K_T}{PV m_P^{(T)}} = \frac{C_V}{P m_V^{(T)}} = \frac{\alpha_P K_T}{P}.$$
(1.18)

На следующем этапе, вновь используя калибровочные соотношения в сжатой форме, а также тривиальные якобианы, определяем адиабатический коэффициент изменения давления с изменением температуры. Он принимает вид

$$\beta_{S} = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{S} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial (P, S)}{\partial (T, S)} \frac{\partial (S, T)}{\partial (V, P)} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial (P, S)}{\partial (T, S)} \frac{\partial (V, P)}{\partial (S, T)} =$$

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

$$= \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial (P, S)}{\partial (T, S)} \frac{\partial (V, S)}{\partial (V, S)} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial (P, S)}{\partial (T, S)} \frac{\partial (V, T)}{\partial (V, T)} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial (P, S)}{\partial (T, S)} \frac{\partial (P, T)}{\partial (P, T)}. \quad (1.19)$$

На основе общепринятой схемы меняем «знаменатели» в парах якобианов. В результате тривиальной процедуры получаем выражения

$$\beta_{S} = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{S} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial (P,S)}{\partial (V,P)} \frac{\partial (S,T)}{\partial (T,S)} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial (P,S)}{\partial (S,T)} \frac{\partial (V,P)}{\partial (T,S)} =$$

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

$$= \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial (P,S)}{\partial (V,S)} \frac{\partial (V,S)}{\partial (T,S)} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial (P,S)}{\partial (V,T)} \frac{\partial (V,T)}{\partial (T,S)} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial (P,S)}{\partial (P,T)} \frac{\partial (P,T)}{\partial (T,S)}. \quad (1.20)$$

На базе прил. 1 заменяя в (1.20) соответствующие якобианы на термодинамические коэффициенты и оставляя пока якобиан  $\partial(P,S)/\partial(V,T)$  в прежнем виде, находим

$$\beta_{S} = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{S} = \frac{m_{P}^{(T)}}{PT} = -\frac{K_{S} \alpha_{S}}{P} =$$
$$= -\frac{1}{P} \cdot \frac{T}{l_{T}^{(P)}} \frac{\partial (P, S)}{\partial (V, T)} = -\frac{C_{P}}{P l_{T}^{(V)}}.$$
(1.21)

После использования прил. 2 для раскрытия смысла указанного якобиана комплекс равенств (1.21) примет следующий окончательный вид:

$$\beta_{S} = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{S} = \frac{m_{P}^{(T)}}{PT} = -\frac{K_{S}\alpha_{S}}{P} =$$

$$= \frac{m_{P}^{(T)}}{PT} = TP \frac{\beta_{S}\beta_{V}}{l_{T}^{(P)}} = -\frac{K_{S}C_{V}}{VPl_{T}^{(P)}} =$$

$$= \frac{\beta_{V}m_{P}^{(T)}}{l_{T}^{(P)}} = -\frac{C_{P}K_{T}}{PVl_{T}^{(P)}} = -\frac{C_{P}}{Pl_{T}^{(V)}}.$$
(1.22)

## 2. Расчет калориметрических коэффициентов с использованием сжатой формы якобианов

Рассмотрим преобразования изохорической теплоемкости. Опираясь на всевозможные единичные якобианы, запишем ансамбль соотношений

$$C_{V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V} = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} =$$

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

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

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

$$= T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)} = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)}.$$
(2.1)

Переставляя, как и ранее, «знаменатели» в якобианах, приходим к равенствам

$$C_{V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V} = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} =$$

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

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

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

$$= T\frac{\partial(S,V)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(T,V)} = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(T,V)}.$$
(2.2)

Опираясь на определения из прил.1, получаем соответствующие связи:

$$C_V = \frac{m_V^{(T)} l_T^{(P)}}{T} = -PVT \alpha_S \beta_V = -V \alpha_S l_T^{(P)} =$$
$$= -\frac{TV}{K_S} \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)} = P \beta_V m_V^{(T)} = -T \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, T)} \frac{K_T}{V}.$$
(2.3)

По предложенному выше способу преобразуем якобианы из (2.3). В результате применения прил. 2 получаем объединяющую формулу

Физика и техника высоких давлений 2024, том 34, № 1

$$C_{V} = \frac{m_{V}^{(T)} l_{T}^{(P)}}{T} = -PVT\alpha_{S}\beta_{V} = -V\alpha_{S}l_{T}^{(P)} = \frac{Vm_{P}^{(T)} l_{T}^{(V)}}{TK_{S}} =$$

$$= \frac{TVP^{2}\beta_{S}\beta_{V}}{K_{S}} = \frac{VP\beta_{S}l_{T}^{(V)}}{K_{S}} = \frac{PVm_{P}^{(T)}\beta_{V}}{K_{S}} = \frac{C_{P}K_{T}}{K_{S}} =$$

$$= P\beta_{V}m_{V}^{(T)} = -\frac{K_{T}m_{V}^{(T)} l_{T}^{(V)}}{VT} = -VTK_{T}\alpha_{S}\alpha_{P} =$$

$$= \frac{K_{T}C_{P}}{K_{S}} = K_{T}\alpha_{S}l_{T}^{(P)} = K_{T}\alpha_{P}m_{V}^{(T)}. \qquad (2.4)$$

Теперь выразим соответствующим образом изобарическую теплоемкость. Вновь запишем комплексную формулу, содержащую в себе различные варианты преобразований данной величины:

$$C_{P} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P} = T\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} =$$

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

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

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

$$= T\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)} = T\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)}.$$
(2.5)

Работая с якобианами таким же образом, как и ранее, выражение (2.5) можно привести к виду

$$C_{P} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P} = T\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} =$$

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

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

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

$$= T\frac{\partial(S,P)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(T,P)} = T\frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(T,P)}.$$
(2.6)

В выражении (2.6) встречаются якобианы  $\partial(V,S)/\partial(T,P)$  и  $\partial(S,P)/\partial(V,T)$ , требующие нетривиальных преобразований. Поэтому равенство, содержа-

щее эти якобианы и входящие в (2.6), можно расписать различными способами, среди которых выбираем тот, при котором стоящий рядом якобиан представлен через термодинамические коэффициенты. Таким образом, применяя выкладки из прил. 1, 2, будем иметь

$$C_{P} = -\frac{m_{P}^{(T)} l_{T}^{(V)}}{T} = TVP\beta_{S}\alpha_{P} = -P\beta_{S} l_{T}^{(V)} = Vm_{P}^{(T)}\alpha_{P} =$$

$$= -\frac{K_{S}m_{V}^{(T)} l_{T}^{(V)}}{VT} = -TVK_{S}\alpha_{S}\alpha_{P} = K_{S}\alpha_{S} l_{T}^{(V)} = K_{S}m_{V}^{(T)}\alpha_{P} =$$

$$= -\frac{K_{S}m_{V}^{(T)} l_{T}^{(V)}}{VT} = -TVK_{S}\alpha_{S}\alpha_{P} = K_{S}\alpha_{S} l_{T}^{(V)} = \frac{K_{S}C_{V}}{K_{T}} =$$

$$= \frac{Vm_{P}^{(T)} l_{T}^{(P)}}{TK_{T}} = \frac{TVP^{2}\beta_{S}\beta_{V}}{K_{T}} = \frac{VP\beta_{S} l_{T}^{(P)}}{K_{T}} = \frac{VP\beta_{V}m_{P}^{(T)}}{K_{T}}.$$
(2.7)

Произведем теперь расчет калориметрических величин, характеризующих теплоту расширения и сдавливания при постоянной температуре (см. прил. 1).

Для теплоты изотермического сдавливания в наиболее общем виде будем иметь

$$I_{T}^{(V)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T} = T\frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)} =$$

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

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

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

$$= T\frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)} = T\frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)}.$$
(2.8)

Делая перестановки «знаменателей» якобианов, получаем

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

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

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

$$= T \frac{\partial(S,T)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} = T \frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)}.$$
(2.9)

Далее, заменяя якобианы на соответствующие термодинамические коэффициенты (см. прил. 1), получаем

$$l_T^{(V)} = -TV\alpha_P = -\frac{C_P}{P\beta_S} = -\frac{T}{V\alpha_S}\frac{\partial(V,S)}{\partial(P,T)} = -\frac{Vl_T^{(P)}}{K_T}.$$
(2.10)

Подставляя в (2.10) выражения для якобиана  $\partial(V,S)/\partial(P,T)$  в соответствии с прил. 2 и опуская тривиальные равенства, будем иметь

$$l_T^{(V)} = -TV\alpha_P = -\frac{C_P}{P\beta_S} = -\frac{m_V^{(T)}l_T^{(V)}}{V\alpha_S T} =$$
$$= \frac{C_P}{\alpha_S K_S} = \frac{\alpha_P m_V^{(T)}}{\alpha_S} = \frac{C_V}{\alpha_S K_T} = -\frac{V l_T^{(P)}}{K_T}.$$
(2.11)

Для теплоты изотермического расширения (см. прил. 1) получаем

$$\begin{split} l_T^{(P)} &= T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial (S,T)}{\partial (V,T)} = \\ &= T \frac{\partial (S,T)}{\partial (V,T)} \frac{\partial (S,T)}{\partial (V,P)} = T \frac{\partial (S,T)}{\partial (V,T)} \frac{\partial (V,P)}{\partial (S,T)} = \\ &= T \frac{\partial (S,T)}{\partial (V,T)} \frac{\partial (S,T)}{\partial (S,T)} = T \frac{\partial (S,T)}{\partial (V,T)} \frac{\partial (S,P)}{\partial (S,P)} = \\ &= T \frac{\partial (S,T)}{\partial (V,T)} \frac{\partial (P,V)}{\partial (P,V)} = T \frac{\partial (S,T)}{\partial (V,T)} \frac{\partial (V,S)}{\partial (V,S)} = \\ &= T \frac{\partial (S,T)}{\partial (V,T)} \frac{\partial (V,T)}{\partial (V,T)} = T \frac{\partial (S,T)}{\partial (V,T)} \frac{\partial (P,T)}{\partial (P,T)}. \end{split}$$
(2.12)

Переставляя «знаменатели» в якобианах, приходим к обобщенному выражению

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

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

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

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

$$= T\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)} = T\frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)}.$$
(2.13)

Подставляя вместо якобианов соответствующие термодинамические коэффициенты (см. прил. 1), будем иметь

$$l_T^{(P)} = TP\beta_V = \frac{T}{P\beta_S} \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, T)} = -\frac{C_V}{V\alpha_S} = -\frac{l_T^{(V)}K_T}{V}.$$
 (2.14)

Подставляя выражения для якобиана в сжатой форме из (2.14) в выражение из прил. 2 и опуская тривиальные равенства, получаем

$$l_{T}^{(P)} = TP\beta_{V} = \frac{m_{P}^{(T)}l_{T}^{(P)}}{P\beta_{S}T} = \frac{K_{S}C_{V}}{VP\beta_{S}} =$$
$$= \frac{\beta_{V}m_{P}^{(T)}}{\beta_{S}} = \frac{C_{P}K_{T}}{P\beta_{S}V} = -\frac{C_{V}}{V\alpha_{S}} = -\frac{l_{T}^{(V)}K_{T}}{V}.$$
(2.15)

Теперь рассмотрим связи между коэффициентами, описывающими скрытую теплоту переходов между различными состояниями системы при изохорическом сдавливании и изобарическом расширении (см. прил. 1).

Так, согласно определению для случая изохорического сдавливания имеем

$$\begin{split} m_{V}^{(T)} &= T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{V} = T \frac{\partial (S, V)}{\partial (P, V)} = \\ T \frac{\partial (S, V)}{\partial (P, V)} \frac{\partial (S, T)}{\partial (V, P)} &= T \frac{\partial (S, V)}{\partial (P, V)} \frac{\partial (V, P)}{\partial (S, T)} = \\ &= T \frac{\partial (S, V)}{\partial (P, V)} \frac{\partial (S, T)}{\partial (S, T)} = T \frac{\partial (S, V)}{\partial (P, V)} \frac{\partial (S, P)}{\partial (S, P)} = \\ &= T \frac{\partial (S, V)}{\partial (P, V)} \frac{\partial (P, V)}{\partial (P, V)} = T \frac{\partial (S, V)}{\partial (P, V)} \frac{\partial (V, S)}{\partial (V, S)} = \\ &= T \frac{\partial (S, V)}{\partial (P, V)} \frac{\partial (V, T)}{\partial (V, T)} = T \frac{\partial (S, V)}{\partial (P, V)} \frac{\partial (P, T)}{\partial (P, T)} . \end{split}$$
(2.16)

Как и ранее, применяя методологию якобианов, т.е. делая соответствующие перестановки, получаем общее выражение

$$m_{V}^{(T)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{V} = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} =$$

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

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

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

$$= T\frac{\partial(S,V)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(P,V)} = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(P,V)}.$$
(2.17)

Вставляя в (2.17) вместо якобианов соответствующие термодинамические коэффициенты (см. прил. 1), приходим к комплексу соотношений

$$m_V^{(T)} = -TV\alpha_S = \frac{Vm_P^{(T)}}{K_S} = \frac{C_V}{P\beta_V} = \frac{T}{V\alpha_P}\frac{\partial(S,V)}{\partial(P,T)}.$$
(2.18)

Подставляя выражения для детерминанта  $\partial(S,V)/\partial(P,T)$  из прил. 2 и опуская тривиальные равенства, получаем

$$m_V^{(T)} = -TV\alpha_S = \frac{Vm_P^{(T)}}{K_S} = \frac{C_V}{P\beta_V} =$$
$$= -\frac{m_V^{(T)}l_T^{(V)}}{V\alpha_P T} = \frac{C_P}{\alpha_P K_S} = \frac{\alpha_S l_T^{(V)}}{\alpha_P} = \frac{C_V}{\alpha_P K_T}.$$
(2.19)

При изобарическом расширении общую формулу для соответствующего коэффициента приводим к виду (см. прил. 1):

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

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

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

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

$$= T\frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)} = T\frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)}.$$
(2.20)

Производя в последней формуле замены «знаменателей» в якобианахсомножителях, будем иметь

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

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

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

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

$$= T\frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,P)} = T\frac{\partial(S,P)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,P)}.$$
(2.21)

Заменяя в (2.21) якобианы на соответствующие термодинамические коэффициенты (см. прил. 1), получаем

$$m_P^{(T)} = TP\beta_S = \frac{K_S m_V^{(T)}}{V} = \frac{T}{P\beta_V} \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, T)} = \frac{C_P}{V\alpha_P}.$$
(2.22)

Подставляя выражения для якобиана  $\partial(S, P) / \partial(V, T)$  из прил. 2 и опуская тривиальные равенства, получаем

$$m_P^{(T)} = TP\beta_S = \frac{K_S m_V^{(T)}}{V} = \frac{m_P^{(T)} l_T^{(P)}}{P\beta_V T} =$$
$$= \frac{K_S C_V}{VP\beta_V} = \frac{\beta_S l_T^{(P)}}{\beta_V} = \frac{C_P K_T}{VP\beta_V} = \frac{C_P}{V\alpha_P}.$$
(2.23)

# 3. Определение отношений термодинамических коэффициентов на основе методологии якобианов

Методом якобианов преобразуем отношения термодинамических коэффициентов, исходя из их определений, и сравним их с полученными выше по отдельности.

Рассмотрим отношение теплоемкостей

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\partial(S, P) / \partial(T, P)}{\partial(S, V) / \partial(T, V)} = \frac{\partial(S, P) / \partial(S, V)}{\partial(T, P) / \partial(T, V)} = \frac{K_S}{K_T}.$$
(3.1)

В правой части формулы (2.1) стоит отношение упругих модулей (см. прил. 1). Получим отношение коэффициентов расширения

$$\frac{\alpha_P}{\alpha_S} = \frac{\partial(V, P) / \partial(T, P)}{\partial(V, S) / \partial(T, S)} = \frac{\partial(V, P) / \partial(V, S)}{\partial(T, P) / \partial(T, S)} = \frac{l_T^{(V)}}{m_V^{(T)}}.$$
(3.2)

Найдем отношение термических коэффициентов, которые описывают изменение давления при изохорических и адиабатических процессах:

$$\frac{\beta_V}{\beta_S} = \frac{\partial(P,V) / \partial(T,V)}{\partial(P,S) / \partial(T,S)} = \frac{\partial(P,V) / \partial(P,S)}{\partial(T,V) / \partial(T,S)} = \frac{l_T^{(P)}}{m_P^{(T)}}.$$
(3.3)

Вычислим отношение упругих модулей

$$\frac{K_T}{K_S} = \frac{\partial(P,T)/\partial(V,T)}{\partial(P,S)/\partial(V,S)} = \frac{\partial(P,T)/\partial(P,S)}{\partial(V,T)/\partial(V,S)} = \frac{C_V}{C_P}.$$
(3.4)

Определим отношение термодинамических коэффициентов, характеризующих теплоту изотермических сдавливания и расширения: (\*\*\*)

$$\frac{l_T^{(V)}}{l_T^{(P)}} = \frac{\partial(S,T)/\partial(P,T)}{\partial(S,T)/\partial(V,T)} = \frac{\partial(S,T)/\partial(S,T)}{\partial(P,T)/\partial(V,T)} = -\frac{V}{K_T}.$$
(3.5)

Найдем отношение величин, характеризующих изменения теплоты изохорического сдавливания и изобарического расширения:

$$\frac{m_V^{(T)}}{m_P^{(T)}} = \frac{\partial(S,V)/\partial(P,V)}{\partial(S,P)/\partial(V,P)} = \frac{\partial(S,V)/\partial(S,P)}{\partial(P,V)/\partial(V,P)} = \frac{V}{K_S}.$$
(3.6)

Из вышеприведенного следует вывод о существовании определенной симметрии между механическими и тепловыми термодинамическими величинами.

### 4. Обсуждение результатов

Получена наиболее полная из встречающихся в литературе [1–13] совокупность связей между термодинамическими величинами. Найденные закономерности взаимно дополняют друг друга, что способствует простому подтверждению правильности выведенных соотношений. В первых двух разделах получены связи между дилатометрическими и калориметрическими коэффициентами с применением методологии, использующей якобианы в сжатой форме. В третьем разделе найдены отношения термодинамических коэффициентов при использовании техники якобианов в наиболее простой ее разновидности.

Замечания. Отметим, что косвенным доказательством правильности проведенных расчетов может служить тот факт, что из полученных соотношений следуют уже известные связи. Например, такие связи следуют из приравнивания выражений (1.7) и (1.8) для  $\alpha_{S}$  и т.д.

Также подтверждением полученных выше результатов являются «обратные» вычисления, когда конечная формула записывается через якобианы и путем работы с ними как с дробями приводится к верному равенству типа 1=1. Например, при таком подходе выражение (1.8) может быть записано как

$$\frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)} = \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} \cdot \frac{1}{\{\partial(S,T) / \partial(P,T)\}\{\partial(P,S) / \partial(V,S)\}},$$

и соответствующее тождество может быть получено путем деления левой и правой частей последнего равенства на детерминант  $\partial(V,S)/\partial(P,S)$ .

Сделаем еще одно важное замечание. Полученные в работе соотношения базируются на использовании якобианов в сжатой форме. Можно найти более сложные комбинации термодинамических коэффициентов, если применять развернутую форму якобианов, чем и предполагаем заняться в будущем.

Отметим еще раз, что среди соотношений имеются равенства различного типа, содержащие калориметрические и дилатометрические величины как по отдельности, так и в совокупности.

#### Выводы

Получен наиболее общий набор простых соотношений между всеми термодинамическими коэффициентами. Различными способами найдены отношения однотипных термодинамических коэффициентов, удовлетворяющих в то же время равенствам между коэффициентами разных типов. Продемонстрирована эффективность метода якобианов, в том числе применения калибровочных соотношений. В разделе 3 показано существование равенств типа нормировки, составленных из отношений величин различной природы.

Приведенные в работе соотношения, связывающие термодинамические коэффициенты, по большей части получены впервые.

#### Приложения

### Приложение 1. Термодинамические коэффициенты

Традиционно термодинамическими коэффициентами называют величины, основой которых являются производные  $(\partial x / \partial y)_z$ , где x, y и z есть переменные из множества (T, S, P, V) [1–3]. Всего возможно построить 12 «прямых» и соответственно 12 «обратных» производных. Реально существуют 12 термодинамических коэффициентов. Из них 6 описывают тепловые свойства вещества, а 6 – механические. Также в литературе употребляются и «обратные» величины (в частности, коэффициент упругости, обратный коэффициенту жесткости). Отметим, что из всего множества 12 коэффициентов лишь три являются независимыми.

## Дилатометрические коэффициенты

Параметры рода связаны с изменениями механических величин (V, P). Объемное расширение системы описывается изобарическим и адиабатическим термодинамическими коэффициентами

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{\partial (V, P)}{\partial (T, P)}, \tag{II1.1}$$

$$\alpha_{S} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{S} = \frac{1}{V} \frac{\partial (V, S)}{\partial (T, S)} \,. \tag{II1.2}$$

Изменение давления при адиабатических и изохорических процессах характеризуется термическими величинами

$$\beta_V = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P} \frac{\partial (P, V)}{\partial (T, V)}, \tag{II1.3}$$

$$\beta_{S} = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{S} = \frac{1}{P} \frac{\partial (P, S)}{\partial (T, S)}. \tag{\Pi1.4}$$

В свою очередь, упругие свойства среды описываются при помощи адиабатических и изотермических коэффициентов. При этом можно использовать величины, характеризующие как упругость, так и обратную ей сжимаемость:

$$K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -V \frac{\partial (P,T)}{\partial (V,T)} = \frac{1}{\kappa_T},\tag{II1.5}$$

$$K_{S} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S} = -V \frac{\partial (P, S)}{\partial (V, S)} = \frac{1}{\kappa_{S}}.$$
 (II1.6)

Следует отметить, что в литературе нет однообразия в выборе обозначений указанных величин. Например, в [1] такие обозначения обратны приводимым в настоящей работе.

# Калориметрические коэффициенты

При определении величин, описывающих тепловые свойства среды, обычно исходят из равенства вида

$$\delta Q(x, y) = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{y} dx + \left(\frac{\partial Q}{\partial y}\right)_{x} dy = \frac{\partial(Q, y)}{\partial(x, y)} dx + \frac{\partial(Q, x)}{\partial(y, x)} dy = T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{y} dx + T\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_{x} dy = T\frac{\partial(S, y)}{\partial(x, y)} dx + T\frac{\partial(S, x)}{\partial(y, x)} dy = A(x, y) dx + B(x, y) dy.$$
(II1.7)

Коэффициенты при дифференциалах в (П1.7) являются калориметрическими коэффициентами (см. ниже).

Переменные x, y пробегают значения (T, P, V) (последние величины связаны уравнением состояния f(T, P, V) = 0). С геометрической точки зрения в каждом конкретном случае это означает исследование термодинамических событий на поверхности типа z = z(x, y) [5–13]. В таком контексте стоит вводить дополнительный верхний индекс в обозначениях термодинамических коэффициентов, что в литературе делается далеко не всегда. Определяя коэффициенты согласно процедуре, приведенной выше, выпишем их. На поверхности z(T, V) = P = const имеем следующие коэффициенты:

- теплоемкость при постоянном объеме (изохорическая):

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{V} = \frac{\partial(Q, V)}{\partial(T, V)} = C_{V}^{(P)}(T, V) = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V} = T\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)},\tag{II1.8}$$

– величину, характеризующую теплоту расширения при постоянной температуре:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial (Q,T)}{\partial (V,T)} = l_T^{(P)}(T,V) = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial (S,T)}{\partial (V,T)}.$$
(II1.9)

Выбирая поверхность z(T, P) = V = const, будем иметь такие параметры:

- теплоемкость при постоянном давлении (изобарическая):

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{P} = \frac{\partial (Q, P)}{\partial (T, P)} = C_{P}^{(V)}(T, P) = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P} = T\frac{\partial (S, P)}{\partial (T, P)},\tag{II1.10}$$

– параметр, характеризующий теплоту изотермического сдавливания:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial(Q,T)}{\partial(P,T)} = l_T^{(V)}(T,P) = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = T\frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)}.$$
(II1.11)

Рассматривая теперь поверхность z(P,V) = T = const, получаем выражения для величин, характеризующих скрытую теплоту изменения состояния системы:

- так называемую теплоту изохорического сдавливания:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_{V} = \frac{\partial(Q,V)}{\partial(P,V)} = m_{V}^{(T)}(V,P) = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{V} = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)}, \quad (\Pi 1.12)$$

- так называемую теплоту изобарического расширения:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_{P} = \frac{\partial(Q, P)}{\partial(V, P)} = m_{P}^{(T)}(V, P) = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{P} = T\frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)}.$$
 (II1.13)

Следовательно, определен полный (для случая четырех переменных) набор термодинамических коэффициентов.

## Приложение 2. Нестандартное представление сжатой формы определенных якобианов через термодинамические коэффициенты

Якобианы (включая калибровочные детерминанты), используемые для переопределения термодинамических коэффициентов (см. разделы 1 и 2), могут быть выражены следующим образом:

$$\frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)} = \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)} = \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,T)} = 
= \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,S)} = \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(T,S)}{\partial(T,S)} = 
= \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)} = \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)} = \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)}.$$
(II2.1)
Физика и техника высоких давлений 2024, том 34, № 1

$\partial(V,T)  \partial(V,T) \ \partial(S,T)  \partial(V,T) \ \partial(V,P)$	
$\overline{\partial(S,P)} = \overline{\partial(S,P)} \overline{\partial(V,P)} = \overline{\partial(S,P)} \overline{\partial(S,T)} =$	
$\partial(V,T) \ \partial(V,S)  \partial(V,T) \ \partial(P,S)  \partial(V,T) \ \partial(T,S)$	
$= \frac{1}{\partial(S,P)} \frac{1}{\partial(V,S)} = \frac{1}{\partial(S,P)} \frac{1}{\partial(P,S)} = \frac{1}{\partial(S,P)} \frac{1}{\partial(T,S)} $	
$= \partial(V,T) \partial(V,P) = \partial(V,T) \partial(P,T) = \partial(V,T) \partial(V,T)$	([[12.2])
$-\frac{\partial}{\partial(S,P)}\frac{\partial}{\partial(V,P)}-\frac{\partial}{\partial(S,P)}\frac{\partial}{\partial(P,T)}-\frac{\partial}{\partial(S,P)}\frac{\partial}{\partial(V,T)}$	( )
$\partial(S,V) \ \ \partial(S,V) \ \partial(S,T) \ \ \partial(S,V) \ \partial(V,P) \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$	
$\overline{\partial(P,T)}^{-} \overline{\partial(P,T)}^{-} \overline{\partial(V,P)}^{-} \overline{\partial(P,T)}^{-} \overline{\partial(S,T)}^{-}$	
$ \  \  \  \  \  \  \  \  \  \  \  \  \ $	
$-\frac{\partial}{\partial(P,T)}\frac{\partial}{\partial(V,S)}-\frac{\partial}{\partial(P,T)}\frac{\partial}{\partial(P,S)}-\frac{\partial}{\partial(P,T)}\frac{\partial}{\partial(T,S)}-\frac{\partial}{\partial(T,S)}$	
$-\frac{\partial(S,V)}{\partial(V,P)} - \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,T)} - \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)}$	(П2 3)
$= \frac{\partial}{\partial(P,T)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} = \frac{\partial}{\partial(P,T)} \frac{\partial}{\partial(P,T)} = \frac{\partial}{\partial(P,T)} \frac{\partial}{\partial(V,T)} \cdot \frac{\partial}{\partial(V$	(112.3)
$\frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)} - \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} - \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,P)} - \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)} - \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)} = 0$	
$\partial(S,V) = \partial(S,V) \partial(V,P) = \partial(S,V) \partial(S,T)$	
$-\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,S)} - \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)} - \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)} - \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,S)} - \partial$	
$ \overline{\partial(S,V)} \partial(V,S) \overline{\partial(S,V)} \partial(P,S) \overline{\partial(S,V)} \partial(T,S) $	
$-\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,P)} - \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)} - \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} - \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} - \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)}$	([[]2,4)
$= \partial(S,V) \partial(V,P) = \partial(S,V) \partial(P,T) = \partial(S,V) \partial(V,T)$	(112.4)
$\frac{\partial(S,T)}{\partial(S,T)} = \frac{\partial(S,T)}{\partial(S,T)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(S,T)} = \frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)} = 0$	
$\partial(V,P) \ \partial(V,P) \ \partial(V,P) \ \partial(V,P) \ \partial(S,T) \$	
$-\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,S)} - \frac{\partial(S,T)}{\partial(P,S)} - \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,S)} - \partial$	
$ \widehat{\partial}(V,P)  \widehat{\partial}(V,S)  \widehat{\partial}(V,P)  \widehat{\partial}(P,S)  \widehat{\partial}(V,P)  \widehat{\partial}(T,S)   $	
$-\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)} - \frac{\partial(S,T)}{\partial(V,T)} - \partial$	([[]2,5)
$= \partial(V,P) \partial(V,P) = \partial(V,P) \partial(P,T) = \partial(V,P) \partial(V,T)$	(112.3)
$\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)} - \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,T)} - \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)} - \partial($	
$\partial(S,T) \stackrel{-}{=} \partial(S,T) \ \partial(V,P) \stackrel{-}{=} \partial(S,T) \ \partial(S,T) \stackrel{-}{=}$	
$-\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(V,P)}$	
$- \partial(S,T) \partial(V,S) - \partial(S,T) \partial(P,S) - \partial(S,T) \partial(T,S) - \partial(T,S) - \partial(S,T) \partial(T,S) - \partial(S,T) \partial(T,S) - \partial(S,T) \partial(T,S) - \partial(S,T) \partial(S,T) \partial(T,S) - \partial(S,T) \partial(S$	
$=\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)}\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)}=\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)}\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)}-\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)}\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)}$	(П2.6)
$= \partial(S,T) \ \partial(V,P) = \partial(S,T) \ \partial(P,T) = \partial(S,T) \ \partial(\overline{V,T}).$	、

Методология якобианов позволяет нам обращаться с ними как с дробями. Поэтому, переставив «знаменатели» в каждом произведении из (П2.1)– (П2.6), получаем

Физика и техника высоких давлений 2024, том 34, № 1

$\frac{\partial(S,P)}{\partial(S,P)} - \frac{\partial(S,P)}{\partial(S,P)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(S,P)} - \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)} = 0$	
$\partial(V,T) \stackrel{-}{\rightarrow} \partial(V,P) \partial(V,T) \stackrel{-}{\rightarrow} \partial(S,T) \partial(V,T) \stackrel{-}{\rightarrow}$	
$-\frac{\partial(S,P)}{\partial(V,S)} - \frac{\partial(S,P)}{\partial(P,S)} - \frac{\partial(S,P)}{\partial(F,S)} - \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,S)} - \partial$	
$ \overline{\partial(V,S)} \partial(V,T) \overline{\partial(P,S)} \partial(V,T) \overline{\partial(T,S)} \partial(V,T) $	
$=\frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)}=\frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)}=\frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)}=\frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)}$	(П2 7)
$\partial(V,P) \ \partial(V,T)  \partial(P,T) \ \partial(V,T)  \partial(V,T) \ \partial(V,T)$	(112.7)
$\partial(V,T) \ \_ \ \partial(V,T) \ \partial(S,T) \ \_ \ \partial(V,T) \ \partial(V,P) \ \_$	
$\overline{\partial(S,P)}^{-} \overline{\partial(V,P)} \overline{\partial(S,P)}^{-} \overline{\partial(S,T)} \overline{\partial(S,P)}^{-}$	
$-\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} - \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,S)} - \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,S)} - \frac{\partial(V,T)}{\partial(T,S)} - \partial$	
$ \frac{\partial}{\partial (V,S)} \partial(S,P) \frac{\partial}{\partial (P,S)} \partial(S,P) \frac{\partial}{\partial (T,S)} \partial(S,P) \frac{\partial}{\partial (S,P)} $	
$=\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,P)}=\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,P)}=\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)}=\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)}$	(П2.8)
$\partial(V,P) \ \partial(S,P)  \partial(P,T) \ \partial(S,P)  \partial(V,T) \ \partial(S,P)$	
$\partial(S,V)  \partial(S,V) \ \partial(S,T)  \partial(S,V) \ \partial(V,P)$	
$\overline{\partial(P,T)} = \overline{\partial(V,P)} \overline{\partial(P,T)} = \overline{\partial(S,T)} \overline{\partial(P,T)} =$	
$ \  \  \  \  \  \  \  \  \  \  \  \  \ $	
$-\frac{\partial}{\partial(V,S)}\frac{\partial}{\partial(P,T)} - \frac{\partial}{\partial(P,S)}\frac{\partial}{\partial(P,T)} - \frac{\partial}{\partial(T,S)}\frac{\partial}{\partial(P,T)} - \frac{\partial}{\partial(T,S)}\frac{\partial}{\partial(P,T)}$ - \frac{\partial}{\partial(T,S)}\frac{\partial}{\partial(P,T)} - \frac{\partial}{\partial(T,S)}\frac{\partial}{\partial(P,T)} - \frac{\partial}{\partial(T,S)}\frac{\partial}{\partial(T,S)}\frac{\partial}{\partial(P,T)}	
$-\frac{\partial(S,V)}{\partial(V,P)} - \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,T)} - \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,T)} - \partial$	(П2.9)
$= \partial(V, P) \partial(P, T) = \partial(P, T) \partial(P, T) = \partial(V, T) \partial(P, T)$	
$\partial(P,T)  \partial(P,T) \ \partial(S,T)  \partial(P,T) \ \partial(V,P)$	
$\overline{\partial(S,V)} = \overline{\partial(V,P)} \overline{\partial(S,V)} = \overline{\partial(S,T)} \overline{\partial(S,V)} =$	
$\partial(P,T) \partial(V,S)  \partial(P,T) \partial(P,S)  \partial(P,T) \partial(T,S)$	
$= \frac{1}{\partial(V,S)} \frac{1}{\partial(S,V)} = \frac{1}{\partial(P,S)} \frac{1}{\partial(S,V)} = \frac{1}{\partial(T,S)} \frac{1}{\partial(S,V)} = \frac{1}{\partial(T,S)} \frac{1}{\partial(S,V)} = \frac{1}{\partial(S,V)} \frac{1}{\partial(S,V)} = \frac{1}{\partial(S,V)} \frac{1}{\partial(S,V)} = \frac{1}{\partial(S,V)} \frac{1}{\partial(S,V)} \frac{1}{\partial(S,V)} = \frac{1}{\partial(S,V)} \frac{1}{\partial(S,V)} \frac{1}{\partial(S,V)} \frac{1}{\partial(S,V)} = \frac{1}{\partial(S,V)} \frac{1}{\partial(S,V)} \frac{1}{\partial(S,V)} \frac{1}{\partial(S,V)} \frac{1}{\partial(S,V)} = \frac{1}{\partial(S,V)} \frac{1}{\partial(S,$	
$-\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,P)} - \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)} - \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} - \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)}$	(П2.10)
$-\frac{\partial}{\partial(V,P)}\frac{\partial(S,V)}{\partial(S,V)}-\frac{\partial}{\partial(P,T)}\frac{\partial(S,V)}{\partial(S,V)}-\frac{\partial}{\partial(V,T)}\frac{\partial(S,V)}{\partial(S,V)}.$	(112110)
$\partial(S,T)  \partial(S,T) \ \partial(S,T)  \partial(S,T) \ \partial(V,P)$	
$\frac{\partial}{\partial(V,P)} = \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} = \frac{\partial}{\partial(S,T)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} = \frac{\partial}{\partial(S,T)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} = \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} = \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} = \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} = \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} = \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} = \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,P)} = \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(V,$	
$\partial(S,T) \ \partial(V,S)  \partial(S,T) \ \partial(P,S)  \partial(S,T) \ \partial(T,S)$	
$= \frac{1}{\partial(V,S)} \frac{1}{\partial(V,P)} = \frac{1}{\partial(P,S)} \frac{1}{\partial(V,P)} = \frac{1}{\partial(T,S)} \frac{1}{\partial(V,P)} = \frac{1}{\partial(V,P)} \frac{1}{\partial(V,P)} = \frac{1}{\partial(V,P)} \frac{1}{\partial(V,P)} \frac{1}{\partial(V,P)} = \frac{1}{\partial(V,P)} \frac{1}$	
$ \partial(S,T) \partial(V,P) \ \partial(S,T) \partial(P,T) \ \partial(S,T) \partial(V,T) $	(П2.11)
$-\frac{\partial}{\partial(V,P)}\frac{\partial}{\partial(V,P)}-\frac{\partial}{\partial(P,T)}\frac{\partial}{\partial(V,P)}-\frac{\partial}{\partial(V,T)}\frac{\partial}{\partial(V,P)}.$	
$\partial(V,P)  \partial(V,P) \partial(S,T)  \partial(V,P) \partial(V,P)$	
$\frac{\partial}{\partial(S,T)} = \frac{\partial}{\partial(V,P)} \frac{\partial}{\partial(S,T)} = \frac{\partial}{\partial(S,T)} \frac{\partial}{\partial(S,T)} \frac{\partial}{\partial(S,T)} \frac{\partial}{\partial(S,T)} = \frac{\partial}{\partial(S,T)} \frac{\partial}{\partial(S,T)} \frac{\partial}{\partial(S,T)} \frac{\partial}{\partial(S,T)} = \frac{\partial}{\partial(S,T)} \frac{\partial}{\partial(S,T)}$	
$\partial(V,P) \partial(V,S)  \partial(V,P) \partial(P,S)  \partial(V,P) \partial(T,S)$	
$= \frac{1}{\partial(V,S)} \frac{1}{\partial(S,T)} = \frac{1}{\partial(P,S)} \frac{1}{\partial(S,T)} = \frac{1}{\partial(T,S)} \frac{1}{\partial(S,T)} = \frac{1}{\partial(T,S)} \frac{1}{\partial(S,T)} = \frac{1}{\partial(S,T)} \frac{1}{\partial(S,T)} = \frac{1}{\partial(S,T)} \frac{1}{\partial(S,T)} = \frac{1}{\partial(S,T)} \frac{1}{\partial(S,T)} \frac{1}{\partial(S,T)} = \frac{1}{\partial(S,T)} \frac{1}{\partial(S,T)} \frac{1}{\partial(S,T)} \frac{1}{\partial(S,T)} = \frac{1}{\partial(S,T)} \frac{1}{\partial(S,T)$	
$-\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,P)}$	<u>(П2 12)</u>
$-\frac{\partial}{\partial(V,P)}\frac{\partial}{\partial(S,T)} - \frac{\partial}{\partial(P,T)}\frac{\partial}{\partial(S,T)} = \frac{\partial}{\partial(V,T)}\frac{\partial}{\partial(S,T)}.$	(112.12)

Заменяя в (П2.7)–(П2.12) каждый якобиан на соответствующий термодинамический коэффициент (см. прил. 1), в результате последовательно будем иметь

$$\frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)} = \frac{m_P^{(T)} l_T^{(P)}}{T^2} = P^2 \beta_S \beta_V = \frac{K_S C_V}{VT} = -\frac{\partial(P,S)}{\partial(V,T)} = -\frac{P \beta_S l_T^{(P)}}{T} = -\frac{P \beta_V m_P^{(T)}}{T} = -\frac{C_P K_T}{TV} = \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)}.$$
(II2.13)

$$\frac{\partial(V,T)}{\partial(S,P)} = \frac{1}{P^2 \beta_V \beta_S} = \frac{T^2}{l_T^{(P)} m_P^{(T)}} = \frac{T}{C_V} \frac{V}{K_S} = -\frac{\partial(V,T)}{\partial(P,S)} =$$
$$= \frac{T}{P \beta_S l_T^{(P)}} = \frac{T}{P \beta_V m_P^{(T)}} = \frac{VT}{K_T C_P} = \frac{\partial(V,T)}{\partial(S,P)}.$$
(II2.14)

$$\frac{\partial(S,V)}{\partial(P,T)} = -\frac{m_V^{(T)} l_T^{(P)}}{T^2} = -V^2 \alpha_S \alpha_P = -\frac{\partial(V,S)}{\partial(P,T)} =$$
$$= \frac{VC_P}{TK_S} = -\frac{V\alpha_S l_T^{(P)}}{T} = -\frac{V\alpha_P m_V^{(T)}}{T} = \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,T)} = \frac{VC_V}{TK_T}.$$
(II2.15)

$$\frac{\partial(P,T)}{\partial(S,V)} = -\frac{1}{V^2 \alpha_P \alpha_S} = -\frac{T^2}{l_T^{(V)} m_V^{(T)}} = -\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,S)} =$$
$$= \frac{TK_S}{VC_P} = \frac{T}{l_T^{(V)} V \alpha_S} = \frac{T}{V \alpha_P m_V^{(T)}} = \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,V)} = \frac{TK_T}{VC_V}. \tag{II2.16}$$

$$\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)} = -\frac{m_V^{(T)}}{VT\alpha_S} = \frac{m_P^{(T)}}{PT\beta_S} = -\frac{l_T^{(V)}}{TV\alpha_P} = \frac{l_T^{(P)}}{TP\beta_V}.$$
(II2.17)

$$\frac{\partial(V,P)}{\partial(S,T)} = -\frac{TV\alpha_S}{m_V^{(T)}} = \frac{TP\beta_S}{m_P^{(T)}} = -\frac{TV\alpha_P}{l_T^{(V)}} = \frac{TP\beta_V}{l_T^{(P)}}.$$
(II2.18)

- 1. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
- 2. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
- 3. *Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин*, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, Наука, Москва (1972).
- 4. *Физика* твердого тела: энциклопедический словарь, Наукова думка, Киев (1995).
- 5. В.В. Шелест, А.В. Христов, ФТВД 29, № 4, 73 (2019).
- 6. Д.А. Червинский, В.В. Шелест, Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума (Минск, 23–27 августа 2021 года), В.В. Рубаник (ред.), Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации, Минск (2021), с. 113–115.

# Физика и техника высоких давлений 2024, том 34, № 1

- Д.А. Червинский, В.В. Шелест, Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума (Минск, 23–27 августа 2021 года), В.В. Рубаник (ред.), Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации, Минск (2021), с. 238–240.
- 8. Д.А. Червинский, А.В. Христов, В.В. Шелест, ФТВД 31, № 2, 12 (2021).
- 9. А.В. Христов, Д.А. Червинский, В.В. Шелест, ФТВД **32**, № 1, 78 (2022).
- 10. А.В. Христов, Д.А. Червинский, В.В. Шелест, ФТВД 32, № 2, 73 (2022).
- 11. А.В. Христов, Д.А. Червинский, В.В. Шелест, Физика конденсированных состояний: сб. тезисов III Международной конференции (29 мая–2 июня 2023 г., Черноголовка), Б.Б. Страумал (ред.), Черноголовка (2023), с. 178.
- 12. А.В. Христов, Д.А. Червинский, В.В. Шелест, Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума (Минск, 21–25 августа 2023 г.), В.В. Рубаник (ред.), ИВЦ Минфина, Минск (2023), с. 148–149.
- 13. Д.А. Червинский, А.В. Христов, В.В. Шелест, ФТВД 33, № 2, 40 (2023).

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

NON-TRADITIONAL RELATIONS BETWEEN THE COMPLETE SET OF THER-MODYNAMIC COEFFICIENTS OBTAINED BY THE DIRECT DETERMINATION

Simple but non-trivial relations between the thermodynamic coefficients have been received by the Jacobean method, including those evaluated with using calibration ratios. The demonstrated dependences are mostly exclusive.

**Keywords:** thermodynamic coefficients, dilatometry, calorimetry, calibration ratios, Jacobean method, unitary Jacobeans

### PACS: 73.25.+i, 07.07.Df

# Ю.М. Николаенко, Н.Б. Эфрос, З.А. Самойленко, Е.И. Пушенко, Т.А. Дьяченко, Н.И. Мезин

# ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ И ЛЕТУЧИХ ЖИДКОСТЕЙ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА Ga2O3

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

### Статья поступила в редакцию 1 февраля 2024 года

Экспериментально установлено, что крайне низкая проводимость поликристаллического образца окиси галлия при комнатной температуре проявляет достаточно высокую чувствительность к парам нескольких летучих жидкостей, включая этиловый и аммиачный спирты, перекись водорода, ацетон, уайт-спирит, бензин, а также воду. Механизм проводимости авторы связывают с диссоциацией молекул на поверхности образца, однако пока не удалось выяснить, какие именно атомные цепочки осуществляют электропроводность. В то же время обнаруженный эффект имеет практическую ценность для изготовления газочувствительных сенсоров, работающих при невысоких температурах и обладающих относительно высоким быстродействием в силу действующего механизма проводимости.

Ключевые слова: резистивный сенсор влажности и окислительных газов, диссоциация адсорбированных молекул воды, поверхностная проводимость

Одна из причин повышенного научного интереса к окиси галлия связана с попытками создания на его основе высоковольтных переключающих устройств для применений в силовой электронике [1,2]. Соединение Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с моноклинной кристаллической  $\beta$ -структурой представляет собой полупроводниковый материал с широкой запрещенной зоной (в районе  $E_g \sim 4.9$  eV). Как оксид он характеризуется высокой химической и температурной стабильностью. Последовательное развитие технологий получения и изучения физических свойств окиси галлия в виде поли- и монокристаллов, а также тонких пленок открыло новые возможности для других технических применений этого материала, в частности в качестве сенсоров окислительных газов [3].

В настоящей работе мы приводим результаты пробных исследований вариации крайне низкой электрической проводимости поликристаллического образца окиси галлия под действием воздушной среды, содержащей пары нескольких летучих жидкостей. Образец был изготовлен путем прессования порошка Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> высокой чистоты под давлением в форме таблетки диаметром 10 mm и толщиной 3 mm с последующей термообработкой на воздухе при температуре 1100°С в течение 12 h.

На рис. 1 приведена рентгенограмма исходного порошкового образца. Она содержит полный набор линий поглощения, соответствующих β-структуре Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поскольку сторонних линий нет, то можно заключить, что микрокристаллы порошка характеризуются наиболее устойчивой β-структурой с моноклинной симметрией.

В отличие от более изученных поликристаллических образцов окиси индия, приготовленных по аналогичной технологии, окись галлия характеризуется значительно более низкой проводимостью. Несмотря на то, что In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также является широкозонным полупроводником (непрямая оптическая щель  $E_g \sim 2.7$  eV и прямые – 2.9 и 3.75 eV), его поликристаллические образцы при комнатной температуре имеют достаточно высокую проводимость, обусловленную минимально достижимой (в рамках керамической технологии) концентрацией свободных электронов на уровне  $N_e \sim 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>. Природа остаточной электронной проводимости поликристаллических образцов связана с наличием собственных дефектов кристаллической структуры как в объеме, так и на границах раздела кристаллитов. Понизить ее удается только путем дополнительного легирования чистой окиси индия, например, атомами стронция [4]. В легированном материале In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SrO роль мелких доноров играют вакансии кислорода, а атомы Sr создают глубокие акцепторные состояния [5].



Рис. 1. Рентгенограмма порошкового образца Ga2O3

Следует отметить, что термообработка  $In_2O_3$ : SrO в газовой среде с разным парциальным давлением кислорода при относительно невысокой температуре (T = 300°C) позволяет изменять кислородное содержание химического соединения. Это, в свою очередь, дает возможность при постоянном катионном составе в широких пределах изменять концентрацию свободных носителей заряда. Поскольку в этом соединении дырочный тип проводимости не реализуется, проводимость образцов в рамках процедуры термообработки может изменяться в очень широких пределах – более чем на 4 порядка величины. В частности, электрическое сопротивление образца  $In_2O_3$  с добавкой легирующей примеси в виде 10% весового содержания SrO можно изменять от 100  $\Omega$  до нескольких мегаомов [4]. В поликристаллических образцах окиси галлия при комнатной температуре проводимость как минимум на четыре порядка величины ниже. Нами установлено, что она проявляет чувствительность, в частности, к изменению влажности воздуха.



**Рис. 2.** Временные зависимости электрического сопротивления образца  $Ga_2O_3$  при воздействии влажности (кривая *1*) и паров аммиачного спирта (кривая *2*)

Временные зависимости вариации электрического сопротивления образца Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вызванные содержанием в воздушной среде паров воды и аммиачного спирта NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, представлены на рис. 2. Измерения проводили двухзондовым методом в режиме заданного напряжения. Образец размещали в заполненном воздухом герметичном сосуде с объемом около 600 cm<sup>3</sup>. В момент времени t = 0 в сосуд вносили небольшую (~ 0.5 cm<sup>3</sup>) емкость, заполненную жидкостью. Площадь открытой поверхности жидкости составляла 11 cm<sup>2</sup>. В дальнейшем ее пары диффузионным путем распространялись по объему сосуда, повышая парциальное давление, например, водяных паров на поверхности образца. Процесс повышения влажности в герметичном объеме относительно медленный.

Судя по очень большой величине сопротивления образца, а также по соразмерным его изменениям, основной механизм электропроводности может быть вызван поверхностными явлениями. Иными словами, молекулы воды, осаждаясь на поверхность образца под влиянием дополнительного взаимодействия, диссоциируют на атомы H, O и OH, формируя в приповерхностном слое проводимость. Данные изменений сопротивления образца при взаимодействии с парами различных жидкостей приведены на рис. 3.



**Рис. 3.** Изменение сопротивления поликристаллического образца Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> под действием в течение 10 min паров жидкостей, распространяющихся в воздушной среде: 1 – аммиачного спирта (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O), 2 – воды (H<sub>2</sub>O), 3 – этилового спирта (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), 4 – перекиси водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 5 – ацетона (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O), 6 – уайт-спирита (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>2</sub>), 7 – бензина (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

Обратим внимание на тот факт, что пары уайт-спирита и бензина приводят не к убыванию сопротивления, а, наоборот, к его росту. Пары остальных использованных жидкостей уменьшают сопротивление, причем максимальное понижение вызывают пары аммиачного спирта.

В отличие от In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кислород энергетически сильнее связан с катионом. По этой причине отличаются и характеристики собственных дефектов. В частности, для создания вакансий в рамках процедуры термообработки, по-видимому, требуется более высокая температура. Кроме того, собственные дефекты в виде кислородных вакансий представляют собой глубокие доноры, которые при комнатной температуре неактивны, а вакансии галлия формируют глубокие акцепторные состояния [6,7]. Мелкими донорами в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> могут выступать только чужеродные примесные атомы Sn и Si [3].

В чистой окиси галлия, несмотря на возможное наличие собственных дефектов, проводимость должна быть крайне низкой. При этом наблюдаемый в эксперименте механизм чувствительности проводимости образца к парам летучих жидкостей еще не ясен. Можно утверждать, что на поверхности образца при адсорбции молекул происходит их диссоциация, но пока не известно, какие именно атомные цепочки обеспечивают вариацию поверхностной проводимости. Для выяснения этого необходимы дополнительные исследования. Тем не менее сам эффект чувствительности образца к парам летучих жидкостей представляет практический интерес. Во-первых, он реализуется и при комнатной температуре, а, во-вторых, поскольку он связан с поверхностными явлениями, то должен характеризоваться относительно высоким быстродействием по сравнению с известными сенсорами [3].

### Физика и техника высоких давлений 2024, том 34, № 1

- J. Zhang, P. Dong, K. Dang, Y. Zhang, Q. Yan, H. Xiang, J. Su, Z. Liu, M. Si, J. Gao, M. Kong, H. Zhou, Y. Hao, Nat. Commun. 13, 3900 (2022); DOI: 10.1038/s41467-022-31664-y.
- 2. *M. Zhang, Z. Liu, L. Yang, J. Yao, J. Chen, J. Zhang, W. Wei, Y. Guo, W. Tang*, Crystals **12**, 406 (2022); DOI: 10.3390/cryst12030406.
- 3. H. Zhai, Z. Wu, Z. Fang, Ceram. Int.; DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.06.066.
- 4. Ю.М. Николаенко, Ю.Е. Кузовлев, Ю.В. Медведев, Н.И. Мезин, А.Н. Бондарчук, А.Б. Глот, ФТТ **53**, 2111 (2011).
- Y.M. Nikolaenko, Y.E. Kuzovlev, Y.V. Medvedev, N.I. Mezin, C. Fasel, A. Gurlo, L. Schlicker, T.J.M. Bayer, Y.A. Genenko, J. Appl. Phys. 116, 043704 (2014); DOI: 10.1063/1.4891216.
- 6. M.D. McCluskey, J. Appl. Phys. 127, 101101 (2020); DOI: 10.1063/1.5142195.
- 7. L. Dong, R. Jia, B. Xin, B. Peng, Y. Zhang, Sci. Rep. 7, 40160 (2017); DOI: 10.1038/srep40160.

Yu.M. Nikolaenko, N.B. Efros, Z.A. Samoilenko, Ye.I. Pushenko, T.A. Dyachenko, N.I. Mezin

# EFFECT OF WATER VAPOR AND VOLATILE LIQUIDS ON SURFACE CONDUCTIVITY OF A POLYCRYSTAL SAMPLE OF Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

It has been found experimentally that extreme low conductivity of a polycrystal sample of gallium oxide at room temperature is highly sensitive to vapor of some volatile liquids like ethyl alcohol, ammonia, peroxide of hydrogen, acetone, white spirit, benzine, and water. The authors suppose that the mechanism of conductivity is related to the molecule dissociation on the surface, but the atomic chains providing electric conductivity have not been identified yet. At the same time, the registered effect is of practical importance with respect to production of gas sensors that are operating at medium temperatures and characterized by a relatively high-speed response due to the mechanism of conductivity.

**Keywords:** resistive sensor of humidity and oxidizing gases, dissociation of water molecule, surface conductivity

Fig. 1. X-ray image of a powder sample of Ga2O3

**Fig. 2.** Time dependences of electric resistance of the  $Ga_2O_3$  sample under the effect of humidity (curve *l*) and the vapor of ammonia (curve *2*)

**Fig. 3.** Modification of the resistance of the polycrystal sample of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under the effect of the vapor of liquids in air for 10 min: 1 - ammonia (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O), 2 - water (H<sub>2</sub>O), 3 - ethyl alcohol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), 4 - peroxide of hydrogen (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 5 - acetone (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O), 6 - white spirit (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>2</sub>), 7 - benzine (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

PACS: 81.15.Gh, 84.37.+q, 85.30.Hi

# А.И. Изотов, Р.В. Шалаев, В.В. Сироткин, В.Н. Варюхин

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ–УГЛЕРОДНАЯ ПЛЕНКА

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

#### Статья поступила в редакцию 1 февраля 2024 года

Методом магнетронного распыления графита в аргоновой атмосфере получены углеродные пленки на различных металлических подложках. Показано, что температурная зависимость сопротивления пленок носит полупроводниковый характер, в результате образуется контактный переход металл–полупроводник. Изучены вольт-амперные характеристики (BAX) перехода при различных температурах окружающей среды, а также обнаружена деградация со временем его электрических свойств.

Ключевые слова: углеродные пленки, контактный переход металл-полупроводник, термоэлектрические свойства

### Введение

Как известно, развитие электроники сопровождается внедрением новых технологий и полупроводниковых материалов, способных повысить эффективность и надежность работы электронных устройств. В последнее время активно исследуются полупроводниковые углеродные материалы [1–3], обладающие зачастую более выдающимися свойствами, чем классические полупроводники, и представляющие интерес как материалы, предназначенные для изделий микро- и наноэлектроники. И хотя кремний и арсенид галлия еще остаются доминирующими полупроводниковыми материалами, традиционная кремниевая платформа уже не отвечает многим современным требованиям, и все чаще в качестве ее потенциальной замены в отдельных нишах исследователи называют именно углерод.

Благодаря огромному разнообразию аллотропных форм (например, графен и подобные ему структуры) этот материал обладает немалым потенциалом во многих областях. Но для электроники углерод представляет особый интерес, в частности, ввиду более высокой подвижности зарядов, а следовательно, высокого быстродействия. Его аллотропные модификации отличаются построением кристаллических решеток, которые и влияют на проводящие свойства материала. Например,  $sp^2$ -гибридизированный углерод хорошо проводит электрический ток, а  $sp^3$ -гибридизированный не проводит. Следовательно, в зависимости от соотношения атомов углерода с разными типами гибридизации электрические свойства могут изменяться от полуметаллических, характерных для графита, до диэлектрических, как у алмаза. Поэтому углерод при определенных условиях объединяет в себе диэлектрик, проводник и полупроводник, что придает ему уникальность. Многие исследователи предсказывают возможность в будущем реализовать идею полностью углеродной высокоскоростной наноэлектроники [3].

Как известно, старейшее практическое полупроводниковое устройство представляет собой контакт металл-полупроводник. Такие контактные переходы широко используются в электронике и обладают уникальными свойствами, позволяющими создавать эффективные устройства и приборы. Однако и на сегодняшний день механизмы токопереноса в таких структурах остаются не до конца изученными. Например, не ясно, в результате каких процессов барьер Шоттки необратимо переходит в омический контакт [4]. В связи с вышеперечисленным, довольно актуальной задачей является исследование перехода металл-углерод, который может демонстрировать интересные контактные явления и в котором углерод демонстрирует полупроводниковые свойства.

В данной работе рассмотрены некоторые электрические свойства такого контактного перехода в зависимости от температуры окружающей среды, а также изменения этих свойств от времени.

# 1. Методика эксперимента

Образцы для исследований получали методом магнетронного распыления графита в атмосфере аргона: углеродные пленки наносили на подложки из диэлектрика (покровного стекла) и различных металлов (титан, сталь, ниобий и пр.) [5]. Плазму создавали с помощью магнетрона постоянного тока планарной конструкции с плоским катодом и кольцевым анодом. Условия напыления образцов на всех видах подложек были одинаковы: давление газа в камере 150 mTorr, время роста пленок 40 min, температура подложки 350°C, ток магнетрона 40 mA.

Электрические свойства полученных образцов изучали методом резистометрии в термокамере в диапазоне от ~ 20 до 150°С. Поперечную проводимость в пленках на стеклянной подложке (чтобы исключить влияние хорошо проводящей металлической подложки) измеряли двухзондовым методом в диапазоне напряжений от -10 V до +10 V. Продольную проводимость (вдоль направления роста пленки) измеряли на контактном переходе в структуре металлическая подложка–углеродная пленка–измерительный контакт. Исследовали температурные зависимости сопротивления самих углеродных пленок и ВАХ контактного перехода металл–углеродная пленка при различных температурах. Ширину запрещенной зоны полученных пленок оценивали графическим путем. Для изучения процессов временной деградации контактного перехода через 15–20 месяцев с момента получения образцов снимали ВАХ, чтобы оценить их изменения.

# 2. Основные результаты и их обсуждение

Как показано в работе [5], температурная зависимость сопротивления пленок носит классический полупроводниковый характер – сопротивление уменьшается с ростом температуры. Таким образом, очевидно, что нами получен контактный переход металл-полупроводник (где полупроводником является углеродная пленка), который и является предметом исследования. Рассмотрим некоторые особенности таких контактов при различных температурах.

На рис. 1 приведены ВАХ контакта ниобий–углерод при комнатной температуре и под нагревом. Видно, что ВАХ имеют симметричную линейную зависимость, характерную для омического контакта. Как известно, в таких контактах существуют электрические поля, обусловленные контактной разностью потенциалов между материалами, из которых состоит переход, и которые отличаются величиной работы выхода. Распределение потенциала в полупроводниковом материале контакта металл–полупроводник может оказывать существенное влияние на ВАХ и механизмы токопрохождения таких переходов. В частности, на рис. 1,6 наблюдается небольшая контактная разность потенциалов при нагреве перехода до 100°С. Данное свойство может быть интересным в некоторых прикладных областях, что позволяет говорить о перспективности дальнейших исследований в этом направлении.



**Рис. 1.** Вольт-амперные характеристики контакта ниобий–углерод при комнатной температуре (*a*) и при нагреве до 100°С ( $\delta$ )

Также повторно изучали ВАХ контактов титан–углерод, полученных более года тому назад. Как было показано в работе [5], исходный контактный переход (рис. 2,*a*) демонстрировал несимметричную нелинейную ВАХ и обладал выпрямляющими свойствами контакта металл–полупроводник с потенциальным барьером Шоттки, переходящим в открытое состояние при весьма небольших значениях напряжения. Из рис. 2,*б* видно, что ВАХ этого же перехода по прошествии примерно 18 месяцев после первоначальных измерений заметно отличается и имеет симметричную нелинейную зависимость (характерную для омического контакта). Таким образом, обнаружено протекание неких процессов деградации в материале с течением времени (вероятно, вследствие адсорбции атмосферных газов), в результате которых структура с выпрямляющим барьером Шоттки претерпевает необратимые изменения и переходит в омический контакт (см. [4]).



**Рис. 2.** Вольт-амперные характеристики контакта титан–углерод в исходном состоянии (*a*) [5] и по прошествии 18 месяцев с момента получения образца ( $\delta$ )

### Заключение

В результате исследования термоэлектрических свойств переходов металл-углеродная пленка получена зависимость, характерная для омического контакта, и обнаружено наличие контактной разности потенциалов при нагреве перехода. Показано, что со временем электрофизические характеристики и параметры подобных контактов могут изменяться: происходят деградация перехода с барьером Шоттки и исчезновение выпрямляющих свойств, наблюдаемых ранее.

- 1. Ю.Е. Калинин, М.А. Каширин, В.А. Макагонов, С.Ю. Панков, А.В. Ситников, ЖТФ **87**, 1722 (2017).
- 2. П.Б. Сорокин, Л.А. Чернозатонский, УФН **183**, 113 (2013).
- 3. *С.П. Губин*, Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии **3**, № 1, 47 (2011).
- 4. *Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг*, ФТП **37**, 1025 (2003).
- 5. *А.И. Изотов, Г.В. Кильман, В.В. Сироткин, Р.В. Шалаев*, ФТВД **32**, № 3, 76 (2022).

A.I. Izotov, R.V. Shalaev. V.V. Sirotkin, V.N. Varyukhin

# STUDY OF THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF THE METAL–CARBON FILM JUNCTION

The carbon films on various metal substrates were obtained by magnetron sputtering of graphite in argon atmosphere. The temperature dependence of the film resistance was of the semiconductor character resulting in the formation of a metal–semiconductor junction. The current-voltage characteristics (CVC) of the junction were studied at varied ambient temperature, and the degradation of the electrical properties over time was found.

**Keywords:** carbon films, metal-semiconductor contact junction, thermoelectric properties

Fig. 1. Current-voltage characteristics of the niobium–carbon contact at room temperature (a) and when heated to  $100^{\circ}$ C ( $\delta$ )

Fig. 2. Current-voltage characteristics of the titanium–carbon contact in the initial state (a) [5] and after 18 months from the moment the sample was obtained ( $\delta$ )

PACS: 89.20.Bb

# В.С. Полищук, Ю.А. Алёхов, А.Н. Пересадченко

# ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ЗЕРНА КОМПОЗИТНОГО МАГНИТНО-АБРАЗИВНОГО ПОРОШКА НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ И КАЧЕСТВО МАГНИТНО-АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ

НИИ «Реактивэлектрон», Донецк

### Статья поступила в редакцию 7 декабря 2023 года

Исследовано влияние формы и размера зерна композитного магнитно-абразивного порошка (МАП) на производительность магнитно-абразивной обработки (МАО). Изготовлены образцы глобулярной, пластинчатой и цилиндрической форм частиц порошка с поверхностным расположением абразива и различными значениями отношения усредненной длины зерна к его усредненной толщине. Исследован абразивный ресурс порошка. Определена шероховатость образца после обработки. Установлено, что форма зерна оказывает влияние на производительность обработки, но существенно не отражается на качестве обрабатываемой поверхности.

Ключевые слова: композитный магнитно-абразивный порошок, магнитноабразивная обработка, удельный съем, качество поверхности

Магнитно-абразивная обработка обеспечивает высокое качество обрабатываемой поверхности изделий, позволяет устранить ручной труд при шлифовании и, как следствие, устраняет негативные последствия, связанные с его применением [1]. МАО позволяет обрабатывать детали различной конфигурации и сочетает в одном процессе отделочные и упрочняющие операции. Например, особенно эффективна МАО лопаток из титановых сплавов компрессора газотурбинного двигателя, являющаяся одной из наиболее трудоемких финишных операций [2]. Кроме того, при МАО лопаток повышается их износостойкость и микротвердость, увеличивается усталостная прочность [3].

На сегодня опубликовано значительное количество работ, посвященных устройствам для МАО [4–7], однако представлено недостаточно исследований методов получения МАП [8–10].

Важнейшими свойствами МАП, определяющими производительность МАО и качество обрабатываемой поверхности, являются магнитная проницаемость, индукция насыщения, режущая способность и стойкость таких порошков-инструментов в процессе работы. В свою очередь, магнитные и абразивные свойства МАП зависят от состава, размеров, массы, строения и формы магнитно-абразивных зерен, реологических свойств их коллектива в магнитном поле. Так, например, при изменении формы и массы зерна существенно изменяются магнитные свойства порошка, а изменение места расположения абразива в магнитной матрице, его концентрация и прочность связей с матрицей значительно влияют на его стойкость и абразивную способность. Важность стабильности и повторяемости этих свойств особенно очевидна при использовании автоматизированных и роботизированных устройств МАО.

Механические силы, действующие на зерно композитного магнитноабразивного порошка (КМАП) при МАО, значительно более низкие, чем в процессе традиционной абразивной обработки. В массиве зерен, мягко скоординированном магнитным полем, рабочее зерно имеет определенную свободу перемещений и переориентации. Изменяя свое положение в рабочем пространстве, зерно приводит в действие свои новые грани. Благодаря этому повышается уровень использования его абразивного ресурса. В свою очередь, свобода взаимного перемещения зерен в рабочем пространстве в значительной степени зависит от их формы и линейных геометрических параметров. Последние определяют ориентацию рабочих зерен в начальном поле, характер взаимодействия с обрабатываемой поверхностью и между собой, а также интенсивность магнитно-абразивного процесса в целом [10].

Для исследования влияния формы и размера зерна КМАП на производительность МАО нами были изготовлены образцы глобулярной, пластинчатой и цилиндрической форм частиц модельного (т.е. с заданными свойствами) порошка (рис. 1) с поверхностным расположением абразива и различными значениями коэффициента неизометричности формы  $K_n$ . Этот коэффициент представляет собой отношение усредненной длины зерна к его усредненной толщине. Исследования проводили на монодисперсных МАП, изготовленных на основе монодисперсного порошка железа (60% vol.) и монодисперсного карбида титана (40% vol.) крупностью частиц 5–7 µm.



**Рис. 1.** Внешний вид зерен модельных КМАП глобулярной (*a*), пластинчатой ( $\delta$ ) и цилиндрической (*в*) форм частиц

Глобулярные КМАП получали обволакиванием глобулярных железных порошков марки ПЖРВ (порошок железный, распыленный воздухом) смесью монодисперсного порошка карбида титана и эпоксидной смолы. Такой же смесью обволакивали железные цилиндрические и пластинчатые порошки. Исходные ферромагнитные цилиндрические порошки изготавливали способом резки стальной проволоки марки 12X18H10T на специально разработанном станке. Пластинчатые частицы железной матрицы с коэффициентом *K<sub>n</sub>* от 1 до 14 получали путем холодной ковки железного порошка в вибромельнице.

Для исследования разрабатываемых КМАП была изготовлена специальная лабораторная установка на постоянных магнитах с полюсными наконечниками. Установка предназначена для МАО тел вращения при небольших объемах используемого МАП (рис. 2). Ее принцип работы следующий. Образец 2 закрепляется в шпинделе станка 3. Магнитная система 1 жестко закреплена на подвижной площадке 5, которая осциллирует под действием эксцентрика, приводимого во вращение электродвигателем 6. Плавная регулировка частоты осцилляции обеспечивается блоком управления 4. Образцы приводятся во вращение вокруг своей оси, магнитная система с МАП осциллирует вдоль оси образца.



Рис. 2. Лабораторная установка для МАО цилиндрических образцов

Режим МАО:	
индукция в рабочем зазоре –	0.8 T
линейная скорость поверхности образца	
при вращении –	0.73 m/s
амплитуда осцилляции –	3 mm
частота осцилляции –	$5 \text{ s}^{-1}$
время обработки –	60 s
диаметр обрабатываемого образца	10 mm
материал образца –	Ст. 45

При исследовании модельных образцов КМАП с поверхностным расположением абразива в процессе МАО было обнаружено, что внешний вид их зерен практически не изменяется при работе в продолжение 60 s, поверхностный абразивный слой практически не разрушается, на поверхности зерен не видно участков, потерявших абразивный слой. Ситовый анализ отработанного КМАП показал, что содержание продуктов разрушения в общей массе порошка (фракция менее 40 µm) составляет всего 5–6% mass. Это позволило сделать вывод о том, что при МАО цилиндрического стального образца в течение 60 s практически не расходуется абразивный ресурс КМАП,

хотя интенсивность обработки после 60 s затухает. Причиной такого результата может быть тот факт, что не все зерна, находящиеся в рабочей зоне МАО, участвуют в работе. На рис. 3 зафиксировано состояние массы КМАП в рабочей зоне в процессе МАО цилиндрического стального образца.



Рис. 3. Распределение КМАП в рабочей зоне МАО

Наблюдение за состоянием массы порошка в процессе МАО для всех форм исследуемого КМАП показало, что лишь слои, прилегающие к обрабатываемой поверхности, слегка перемещаются в более отдаленные от нее слои. Остальной порошок жестко зафиксирован в виде продолговатых образований, ориентированных в направлении магнитного поля. Из этого следует, что при МАО цилиндрических образцов используется абразивный ресурс лишь незначительной части порошка, находящегося в непосредственном контакте с обрабатываемой поверхностью. Чтобы исчерпать полный абразивный ресурс КМАП, необходимо его перемешивать в процессе работы.

В дальнейших наших исследованиях был применен данный принцип. После каждого цикла МАО длительностью 60 s отработанный порошок извлекали из рабочей зоны, перемешивали и снова загружали в нее до тех пор, пока его ресурс не исчерпывался. Для получения сравнительных оценок абразивного ресурса зерен порошка различной формы проведено испытание КМАП глобулярной, пластинчатой и цилиндрической форм.

При исследовании абразивного ресурса цилиндрического КМАП использовали порошок фракции 500/100 µm состава TiC 7/5 40% vol. + + Fe 60% vol., магнитная основа – сталь 12X18H10T 125/500 µm; расположение абразива поверхностное; коэффициент неизометричности  $K_n = 4$ . Результаты исследования зависимости удельного съема от количества циклов (суммарного времени) МАО приведены на рис. 4. Как видим, после 4 циклов обработки с применением цилиндрических КМАП удельный съем уменьшился почти в два раза.



Рис. 4. Зависимость удельного съема  $\Delta m$  цилиндрического КМАП от времени t МАО

На рис. 5 показаны результаты исследования абразивного ресурса глобулярного КМАП с поверхностным расположением абразива фракции 180/100 состава TiC 7/5 40% vol. + Fe 60% vol.;  $K_n = 1$ . Можно видеть, что удельный съем порошка стабилизируется после 4 циклов МАО по 60 s и составляет 3 mg/(cm<sup>2</sup>·min).



**Рис. 5.** Зависимость удельного съема  $\Delta m$  стального образца с использованием глобулярного КМАП от времени *t* МАО

При исследовании модельного пластинчатого КМАП использовали порошок фракции 250/100 µm,  $K_n = 14$ . Проведено 14 циклов МАО. Значения удельного съема  $\Delta m$  при каждом 60-секундном цикле представлены на рис. 6. Как видим, удельный съем уменьшается в три раза за 900 s работы, причем величина удельного съема за один цикл отличается существенным разбросом значений.



**Рис. 6.** Зависимость удельного съема  $\Delta m$  (•) от времени *t* МАО с использованием пластинчатого КМАП; ···· — линейная аппроксимация зависимости удельного съема от времени по методу наименьших квадратов

Начальный удельный съем (за 60 s) КМАП составил, mg/(cm<sup>2</sup>·min): цилиндрического – 4.6, глобулярного – 6.6, пластинчатого – 8.5. Здесь следует учитывать фракцию порошка.

Оценку шероховатости поверхности образца после обработки КМАП осуществляли контактным методом при помощи портативного профилометра TR200. Измерение шероховатости проводили вдоль образующей цилиндрической поверхности обрабатываемой детали. При этом использовали параметры, определяющие неровность поверхности:  $R_a$  – среднее арифметическое абсолютных значений отклонения профиля  $Y_i$  от средней линии в пределах длины оценки,  $R_z$  – среднее от суммы значений высоты пяти наибольших выступов и пяти наибольших впадин профиля в пределах длины оценки [11].

Проведено также исследование зависимости шероховатости от времени МАО без замены и перемешивания порошка непрерывно в течение 60, 80, 100 и 200 s. Данным способом обработана деталь из Ст. 45 пластинчатым и цилиндрическим КМАП.

При шероховатости исходной поверхности образца  $R_a = 2.82 \ \mu m$ ,  $R_z = 21.29 \ \mu m$  (рис. 7,*a*) после соответствующих циклов МАО пластинчатым КМАП при  $K_n = 14$  значения  $R_a$  составили 0.52, 0.21, 0.14, 0.12  $\mu m$ . Профилограммы шероховатости поверхности обработанных образцов представлены на рис. 7,*б*,*в*. После МАО в течение 60 s  $R_a = 0.52 \ \mu m$ ,  $R_z = 3.8 \ \mu m$ , а в течение 200 s –  $R_a = 0.12 \ \mu m$ ,  $R_z = 1.44 \ \mu m$ .



**Рис. 7.** Профилограммы шероховатости поверхности образца: *а* – исходной; *б*, *в* – после МАО пластинчатым КМАП в течение соответственно 60 и 200 s

В случае примерно одинаковой начальной шероховатости образца  $R_a = 3.1 \,\mu\text{m}$  после каждого цикла обработки цилиндрическим КМАП получены следующие значения качества поверхности:  $R_a = 0.44, 0.14, 0.12 \,\mu\text{m}$ .

Результаты исследований позволяют сделать следующие выводы:

1. При МАО цилиндрических образцов из Ст. 45 с использованием монодисперсных глобулярных, цилиндрических и пластинчатых КМАП с поверхностным расположением абразива (TiC 7/5 40% vol.) без перемешивающих устройств расходуется 5–7% абразивного ресурса порошка. Это объясняется тем, что при таких условиях участвуют в работе лишь зерна КМАП, непосредственно прилегающие к обрабатываемой поверхности.

2. Производительность МАО зависит от формы зерна КМАП в связи с различной площадью соприкосновения зерен с обрабатываемой поверхностью.

3. Форма зерна КМАП не оказывает существенного влияния на качество обрабатываемой поверхности. Уровень микронеровностей определяется главным образом размером и формой зерна используемого абразива.

4. При МАО цилиндрического образца из Ст. 45 полный абразивный ресурс пластинчатого КМАП с поверхностным расположением абразива (TiC 7/5 40% vol.) составляет 92 mg/cm<sup>2</sup>.

- 1. В.С. Полищук, ФТВД 13, № 1, 127 (2003).
- 2. В.С. Полищук, А.Н. Пересадченко, Ю.А. Алёхов, Технология машиностроения № 4, 18 (2019).
- В.А. Богуслаев, Ф.М. Муравченко, П,Д. Жеманюк, В.И. Колесников, Технологическое обеспечение эксплуатационных характеристик деталей ГТД: Ч. І. Лопатки компрессора и вентилятора: монография, АО Мотор Сич, Запорожье (2003).
- 4. *Н.С. Хомич*, Магнитно-абразивная обработка изделий, БНТУ, Минск (2006).
- 5. Ф.Ю. Сакулевич, Л.К. Минин, Л.А. Олендер, Магнитно-абразивная обработка точных деталей, Вышэйшая школа, Минск (1977).
- 6. Л.М. Акулович, Л.Е. Сергеев, В.Я. Лебедев, Основы магнитно-абразивной обработки металлических поверхностей, БГАТУ, Минск (2012).
- 7. *Ю.М. Барон*, Магнитно-абразивная и магнитная обработка изделий и режущих инструментов, Машиностроение, Ленинград (1986).
- 8. В.С. Полищук, Интенсификация процессов получения карбидов, нитридов и композиционных материалов на их основе, Вебер, Севастополь (2003).
- 9. Г.Г. Гнесин, М.Д. Крымский, Л.Н. Жульчинский, в кн.: Магнитноабразивные материалы и методы их испытаний, Г.Г. Гнесин (ред.), ИПМ, Киев (1980), с. 17–25.
- 10. Ю.М. Барон, в кн.: Магнитно-абразивные материалы и методы их испытаний, ИПМ, Киев (1980), с. 10–17.
- 11. ГОСТ 2789–73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики, Стандартинформ, Москва (2006).

V.S. Polishchuk, Yu.A. Alekhov, A.N. Peresadchenko

# EFFECT OF THE GRAIN SHAPE OF A COMPOSITE MAGNETIC ABRASIVE POWDER ON THE PRODUCTIVITY AND QUALITY OF MAGNETIC ABRASIVE TREATMENT

The effect of the grain shape and size of a composite magnetic abrasive powder (MAP) on the efficiency of magnetic abrasive treatment (MAT) was studied. The samples of globular, lamellar and cylindrical shape of the powder particles characterized by the surface arrangement of the abrasive and different values of the ratio of the average grain length to the average thickness were made. The abrasive resource of the powder was studied. The roughness of the sample after processing was estimated. It has been established that the grain shape affects the processing performance, but does not significantly affect the quality of the processed surface.

**Keywords:** composite magnetic abrasive powder, magnetic abrasive treatment, specific removal, surface quality

**Fig. 1.** Appearance of the grains of model CMAP of globular (*a*), lamellar ( $\delta$ ) and cylindrical (*b*) particle shape

Fig. 2. Laboratory device for MAT cylindrical samples

Fig. 3. Distribution of CMAP over the working area of the MAT

Fig. 4. MAT duration dependence of specific removal  $\Delta m$  of cylindrical CMAP

Fig. 5. MAT duration dependence of specific removal  $\Delta m$  of a steel sample using a globular CMAP

**Fig. 6.** MAT duration dependence of specific removal  $\Delta m$  (•) with a plate CMAP applied; … is a linear approximation of the time dependence of specific removal with using the least squares method

**Fig. 7.** Profilograms of the roughness of the sample surface: a – initial;  $\delta$ , e – after MAO with lamellar CMAP for 60 and 200 s, respectively

PACS: 71.36.+c

# Е.А. Гребнева

# МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ РЕДКИХ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ УРАЦИЛА И АДЕНИНА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ОДНОЦЕПОЧЕЧНОЙ РНК УЛЬТРАФИЛЕТОВЫМ СВЕТОМ

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

### Статья поступила в редакцию 27 февраля 2024 года

Впервые предложен механизм образования редких таутомеров урацила и аденина при облучении ультрафиолетовым (УФ) светом одноцепочечной РНК, связанной с молекулами воды водородными связями. Показано, что возможно формирование семи устойчивых редких таутомеров оснований РНК урацила и аденина, которые могут вызывать образование мутаций.

Ключевые слова: ультрафиолетовый мутагенез, мутагенез вирусов и коронавирусов, редкие таутомерные формы урацила и аденина, одноцепочечная РНК

### Введение

Существуют миллионы различных типов вирусов [1]. Вирусная частица состоит из нуклеиновой кислоты, покрытой защитной белковой оболочкой. Генетический материал вирусов представляет собой молекулы ДНК или РНК, которые могут быть одно- или двухцепочечными [2].

Коронавирус SARS-CoV-2 [3] – это штамм коронавируса, вызывающий, острое респираторное заболевание COVID-19, ответственное за пандемию COVID-19. Геномы коронавирусов представляют собой одноцепочечные PHK. Вирус SARS-CoV-2 содержит линейную одноцепочечную PHK длиной около 30000 оснований [4]. В коронавирусе SARS-CoV-2 возникают мутации, причем часто это мутации замены оснований, когда молекулы гуанина и цитозина приводят к появлению молекул аденина и урацила соответственно [5]. Существует много тысяч вариантов SARS-CoV-2, которые сформировались в результате образования мутаций и были сгруппированы в несколько штаммов [6]. Поэтому важно понимать, как образуются мутации в одноцепочечной PHK.

Общепринятая полимеразная парадигма [7–11] построена на гипотезе о том, что мутации появляются, когда ферменты напротив оснований встраивают такие основания, которые не могут образовывать с основаниями матрицы водородные связи. Однако эта гипотеза, а также другие модели [12–17] противоречат экспериментальным данным [18,19].

Поэтому мной были предложены полимеразно-таутомерная парадигма [20–62], модели *A-rule* [55] и риска рака [54,56,59,60]. Были разработаны ме-

ханизмы мишенного [20,21,27,28,30–33,39–44,47], немишенного [26,32,36, 38,45,48,54] и задерживающегося [44,49,50,54] УФ-мутагенеза, механизм образования его горячих и холодных пятен [37,57,58,61,62]. Механизм образования редких таутомеров в ДНК, в частности, основан на ряде наших с К.Б. Толпыго квантово-механических расчетов [53].

Полимеразно-таутомерная парадигма опирается на таутомерную гипотезу Уотсона и Крика [63]. Полимеразно-таутомерная парадигма [20–62] и гипотеза Уотсона и Крика [63] подтверждаются прямыми экспериментами [18,19].

Эти модели [20–62] разработаны для двухцепочечной ДНК. В то же время для понимания мутагенеза вирусов также необходимо разработать механизмы образования различных мутаций для одноцепочечных ДНК и РНК и двухцепочечных РНК. Настоящая работа начинает серию статей по мутагенезу вирусов.

# 1. Образование редких таутомеров при УФ-облучении двухцепочечной ДНК

Мной был разработан механизм образования таутомеров молекул, соединенных водородной связью, при облучении их УФ-светом [33]. Этот механизм был использован для нахождения редких таутомеров оснований ДНК, которые формируются при облучении двухцепочечной ДНК УФ-светом [33]. Одним из этапов образования редких таутомеров оснований ДНК являются метастабильные полураскрытые состояния [33,64–66].

Когда водородные связи удлиняются, атомы водорода, участвующие в их формировании между основаниями ДНК, могут переходить к атомам партнера по этим связям [33]. При релаксации энергии УФ-кванта атом водорода в паре оснований ДНК, как правило, возвращается в свое первоначальное положение. Редкие таутомерные формы, образующиеся в парах оснований ДНК, будут стабильными только тогда, когда длины водородных связей будут увеличены. Это происходит, например, если данные основания входят в состав циклобутановых димеров [18,19,33,67–70].

# 2. Сильные вынужденные колебания – главная причина образования редких таутомеров оснований РНК

В ряде статей [22–24,31,33] мной был разработан механизм образования редких таутомеров оснований ДНК при облучении двухцепочечной ДНК УФ-светом. Разработка полимеразно-таутомерных моделей коронавирусов требует знания того, какие редкие таутомеры оснований одноцепочечных РНК появляются при облучении УФ-светом одноцепочечных РНК. Девозбуждение электронно-колебательных состояний [71] путем излучения энергии возбуждения УФ-кванта энергии (самый вероятный процесс для синглетного электронного уровня энергии [72]) не приведет к повреждению молекулы РНК. В то же время безызлучательное девозбуждение (самый вероятный процесс для триплетного электронного уровня энергии [72]) приведет к тому, что в маленьком объеме [73–75] произойдет возбуждение нормальных колебаний оснований РНК. За несколько колебаний ( $10^{-14}$ – $10^{-12}$  s [76,77]) основания РНК перейдут в равновесное состояние. Эти колебания могут привести к изменению длин водородных связей.

Используя результаты расчетов свойств водородных связей в основаниях и димере воды [24,77–79], легко показать, что небольшое уменьшение длины водородной связи вызывает превращение протонного потенциала в одноямный, а ее удлинение приводит к увеличению глубины второй ямы [79].

В Н-связях между основаниями РНК и молекулами воды атом водорода образует валентную связь с одним из атомов-партнеров по водородной связи (рис. 1,*a*). При изменении длины Н-связи расстояние от атома водорода до второго атома-партнера существенно изменяется [80]. Когда атом водорода займет положение почти в центре водородной связи, он образует сильную связь и с основанием РНК, и с молекулой воды (рис. 1,*в*). Поэтому при удлинении водородной связи атом водорода может остаться связанным с другой молекулой-партнером (рис. 1,*д*), особенно при возбуждении H-связи [81].



**Рис. 1.** Динамика водородной связи между молекулами оснований РНК и молекулами воды, приводящей к образованию новых таутомеров: A, B – атомы, связанные водородной связью; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> – радикалы, связанные с атомами A и B; r – длина водородной связи;  $r_1$  – расстояние от атома A до атома водорода Н. Радикалы для всех трех водородных связей между молекулами урацила и воды, а также аденина и воды показаны соответственно на рис. 2 и 3

Сравнивая время жизни триплетного состояния ( $10^{-6}$  s [72]) и возбужденной водородной связи ( $4 \cdot 10^{-9}$  s [82]), периоды атомных колебаний ( $10^{-14}$ – $-10^{-12}$  s [77,78]), а также учитывая понижение потенциальных барьеров [83] и стабильность некоторых таутомеров [84], легко сделать вывод, что эти процессы вероятны.

# 3. Редкие таутомерные формы урацила и аденина, образующиеся в одноцепочечной РНК при облучении ее УФ-светом

Одноцепочечная молекула РНК состоит из сахаро-фосфатного остова, к которому присоединены молекулы четырех типов: гуанин, цитозин, аденин и урацил [63]. Одноцепочечная РНК находится в водной среде. При этом

молекулы воды присоединяются к молекуле РНК с помощью водородных связей. На рис. 2,*а* изображен канонический таутомер молекулы урацила. Новые таутомеры одной и той же молекулы могут образовываться, если к ним присоединяются или от них удаляются один или несколько атомов водорода. Молекулы воды присоединяются ко всем молекулам урацила.



**Рис. 2.** Редкие таутомеры основания РНК урацила U, которые могут образовываться в одноцепочечной РНК при УФ-облучении и влиять на характер спаривания оснований

В данной работе будет изучен процесс образования редких таутомерных форм молекулы урацила, когда атомы водорода могут присоединяться или удаляться от атомов О4, Н3 или О2 этой молекулы. Указанные процессы влияют на спаривание урацила с другими основаниями и, следовательно, на сохранение или изменение наследственной информации.

Легко видеть, что механизм образования редких таутомеров [22–24,31,33] справедлив и для молекул РНК. Молекулы ДНК и РНК только немного различаются сахаро-фосфатными остовами. Кроме того, в молекулах ДНК используются основания гуанин, цитозин, аденин и тимин, а в молекулах РНК – основания гуанин, цитозин, аденин и урацил. При облучении одноцепочечной РНК, связанной с молекулами воды водородными связями, могут образовываться всевозможные таутомерные формы урацила (рис. 2) и аденина (рис. 3). Другими словами, появляются по 7 новых редких таутомерных форм урацила (рис.  $2, \delta-3$ ) и аденина (рис.  $3, \delta-3$ ).



**Рис. 3.** Редкие таутомеры основания РНК аденина А, которые могут образовываться в одноцепочечной РНК при УФ-облучении и влиять на характер спаривания оснований

Основания, входящие в одноцепочечные РНК, находящиеся в редких таутомерных формах, не могут перейти в канонические таутомерные состояния из-за контакта с молекулами воды. В редких таутомерах оснований РНК молекулы водорода связаны с основаниями РНК сильными валентными связями, а с молекулами воды – слабыми водородными связями. Как показано в настоящей работе, для того чтобы оторвать или присоединить атом водорода, нужно затратить большое количество энергии. Следовательно, все редкие таутомерные формы урацила и аденина, образующиеся в одноцепочечной РНК, будут стабильными. Эти выводы хорошо согласуются с экспериментальными результатами [18,19]. В данных работах редкие таутомеры оснований ДНК были найдены в активных центрах ДНК-полимераз, ферментов, участвующих в синтезе молекул ДНК, которые встраивают основания напротив матричных оснований.

### Выводы

Геномы коронавирусов представляют собой одноцепочечные РНК. В этих вирусах мутации возникают очень часто, ввиду чего создание высокоэффективных вакцин сопряжено с огромными трудностями [6]. Коронавирус SARS-CoV-2, вызывающий COVID-19, содержит линейную одноцепочечную РНК [3]. Для того чтобы понять, как в нем образуются мутации, необходимо изучить механизм формирования мутаций в одноцепочечных РНК.

В настоящей работе показано, что обоснованный нами ранее [22–24,31,33] механизм образования редких таутомеров оснований при облучении УФ-светом двухцепочечной ДНК справедлив и при УФ-облучении одноцепочечной РНК.

Построена модель изменения таутомерных состояний в молекулах урацила и аденина, входящих в одноцепочечную РНК при облучении ее УФ-светом. Показано, что при облучении однонитевой РНК, связанной с молекулами воды водородными связями, могут образоваться по 7 устойчивых редких таутомеров оснований РНК урацила и аденина, которые способны вызывать наследуемые дефекты РНК. Эти выводы были подтверждены экспериментальными результатами [18,19].

В двухцепочечной ДНК аналогом урацила является тимин. Редкие таутомеры тимина и аденина в такой ДНК устойчивы только тогда, когда они входят в состав повреждений, способных останавливать синтез ДНК (например, в состав циклобутановых пиримидиновых димеров), или находятся в небольшой окрестности от них [33]. В данной работе установлено, что все редкие таутомеры урацила и аденина, входящие в одноцепочечную РНК, являются устойчивыми. Различие стабильности таутомеров в двухцепочечной ДНК и одноцепочечной РНК может иметь большое практическое значение.

- 1. C.M. Lawrence, S. Menon, B.J. Eilers, B. Bothner, R. Khayat, T. Douglas, M.J. Young, J. Biol. Chem. 284, 12599 (2009).
- 2. *B. Mahy, L.A. Collier*, Virology 1, 96 (1998).
- 3. Coronaviridae Study Group of the International Committee on Taxonomy of Viruses, Nat. Microbiol. 5, 536 (2020).

- 4. P. V'kovski, A. Kratzel, S. Steiner, H. Stalder, V. Thiel, Nat. Rev. Microbiol. 19, 155 (2021).
- 5. A.M. Rice, A. Castillo Morales, A.T. Ho, C. Mordstein, S. Mühlhausen, S. Watson, L. Cano, B. Young, G. Kudla, L.D. Hurst, Mol. Biol. Evol. **38**, 67 (2021).
- 6. T. Koyama, D. Platt, L. Parida, Bull. World Health Organ. 98, 495 (2020).
- 7. M. Tang, P. Pham, X. Shen, J.-S. Taylor, M. O'Donnell, R. Woodgate, M. Goodman, Nature 404, 1014 (2000).
- 8. A. Maor-Shoshani, N.B. Reuven, G. Tomer, Z. Livneh, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 97, 565 (2000).
- 9. P. Pham, J.G. Bertram, M. O'Donnell, R. Woodgate, M.F. Goodman, Nature 409, 366 (2001).
- 10. J.-S. Taylor, Mutat. Res. 510, 55 (2002).
- 11. T.M. Rünger, U.P. Kappes, Photodermatol Photoimmunol Photomed 24, 2 (2008).
- 12. D.-H. Lee, G.P. Pfeifer, J. Biol. Chem. 278, 10314 (2003).
- 13. H. Ikehata, T. Ono, J. Radiat. Res. 52, 115 (2011).
- 14. J.R. Whiteside, S.L. Allinson, T.J. McMillan, Photochem. Photobiol. 87, 435 (2011).
- 15. M. Kadhim, S. Salomaa, E. Wright, G. Hildebrandt, O.V. Belyakov, K.M. Prise, M.P. Little, Mutat. Res. **752**, No. 2, 84 (2013).
- 16. W.F. Morgan, M.B. Sowa, Cancer Lett. 356, 17 (2015).
- 17. J.B. Little, Oncogene 22, 6978 (2003).
- 18. K. Bebenek, L.C. Pedersen, T.A. Kunkel, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 108, 1862 (2011).
- 19. W. Wang, H.W. Hellinga, L.S. Beese, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 108, 17644 (2011).
- 20. H.A. Grebneva, Environ. Mol. Mutagen. 47, 733 (2006).
- 21. H.A. Grebneva, Int J Mol Biol Open Access 4, 1 (2019).
- 22. Е.А. Гребнева, Укр. физ. журнал 37, 1636 (1992).
- 23. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 2, 73 (1994).
- 24. Е.А. Гребнева, Молек. биол. **28**, 805 (1994).
- 25. Е.А. Гребнева, ФТВД 6, № 3, 141 (1996).
- 26. Е.А. Гребнева, ФТВД 11, № 4, 83 (2001).
- 27. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 7, 165 (2001).
- 28. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 8, 183 (2001).
- 29. Е.А. Гребнева, М.О. Иванов, Биополимеры и клетка 17, 88 (2001).
- 30. *Е.А. Гребнева*, Биополимеры и клетка **17**, 487 (2001).
- 31. *Е.А. Гребнева*, Биополимеры и клетка **18**, 205 (2002).
- 32. *Е А. Гребнева*, Биополимеры и клетка **18**, 394 (2002).
- 33. H.A. Grebneva, J. Mol. Struct. 645, 133 (2003).
- 34. Е.А. Гребнева, Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки № 2, 306 (2008).
- 35. Е.А. Гребнева, Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки № 1, 323 (2009).
- 36. Е.А. Гребнева, Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки № 2, 132 (2011).

- 37. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 10, 181 (2012).
- 38. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 1, 143 (2013).
- 39. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 11, 156 (2014).
- 40. Е.А. Гребнева, Молек. биол. 48, 531 (2014).
- 41. H.A. Grebneva, J. Photonic Mater. Technol. 1, 19 (2015).
- 42. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 5, 145 (2015).
- 43. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 4, 124 (2015).
- 44. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 5, 101 (2016).
- 45. H.A. Grebneva, Int J Mol Biol Open Access 2, 63 (2017).
- 46. H.A. Grebneva, Int J Mol Biol Open Access 1, 4 (2016).
- 47. *H.A. Grebneva*, Polymerase-tautomeric model for ultraviolet mutagenesis: targeted base substitution and frameshift mutations caused by *cis-syn* cyclobutane thymine dimers, LAP LAMBERT Academic Publishing, Germany (2017).
- 48. *Е.А. Гребнева*, Вестник Луганского Государственного университета. Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 2 (4), 157 (2017).
- 49. Е.А. Гребнева, ФТВД 27, № 3, 131 (2017).
- 50. H.A. Grebneva, Int J Mol Biol Open Access 3, 125 (2018).
- 51. Е.А. Гребнева, ФТВД **28**, № 3, 98 (2018).
- 52. Е.А. Гребнева, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 5 (11), 210 (2018).
- 53. Е.А. Гребнева, Теория тепловой релаксации энергии возбуждения водородных связей в ДНК. Ее вклад в ультрафиолетовый мутагенез, LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrucken, Germany (2019).
- 54. H.A Grebneva, J. Oncol. Res. 1, 24 (2019).
- 55. H.A. Grebneva, Trends Cell Mol Biol 14, 51 (2019).
- 56. H.A. Grebneva, Trends Cell Mol Biol 15, 13 (2020).
- 57. Е.А. Гребнева, ФТВД **31**, № 3, 88 (2021).
- 58. Е.А. Гребнева, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 5 (47), 130 (2021).
- 59. Е.А.Гребнева, ФТВД **32**, № 1, 101 (2022).
- 60. Е.А. Гребнева, ФТВД **32**, № 4, 99 (2022).
- 61. Е.А. Гребнева, ФТВД **33**, № 2, 101 (2023).
- 62. Е.А. Гребнева, Актуальные вопросы биологической физики и химии 8, 125 (2023).
- 63. J.D. Watson, F.H.C. Crick, Cold Spring Harbor Symp Quant Biol 18, 123 (1953).
- 64. С.Н. Волков, Молек. биол. 29, 1086 (1995).
- 65. М.Д. Франк-Каменецкий, Молек. биол. 17, 639 (1983).
- 66. Д.М. Говорун, Биополимеры и клетка **13**, 39 (1997).
- 67. G. Raghunathan, T. Kieber-Emmons, R. Rein, J.L. Alderfer, J Biomol Struct Dyn 7, 899 (1990).
- 68. M.G. Cooney, J.H. Miller, Nucleic Acids Res. 25, 1432 (1997).
- 69. K. McAteer, Y. Jing, J. Kao, J.-S. Taylor, M.A. Kennedy, J. Molec. Biol. 282, 1013 (1998).
- 70. H. Yamaguchi, D.M. van Aalten, M. Pinak, A. Furukawa, R. Osman, Nucleic Acids Res. 26, 1939 (1998).

- 71. И.Б. Моссэ, в кн.: Радиационный мутагенез и его роль в эволюции и селекции, Наука, Москва (1987), с. 73.
- 72. Дж. Бартлроп, Дж. Койл, Возбужденные состояния в органической химии, Мир, Москва (1978).
- 73. *Н.Л. Векшин*, Перенос энергии электронного возбуждения в растворах органических соединений, НЦБИ АН СССР, Пущино (1987).
- 74. Н.Л. Векшин, Фотоника биологических структур, НЦБИ, Пущино (1988).
- 75. Н.Л. Векшин, Перенос возбуждения в макромолекулах. Радиационная химия. Фотохимия. Т. 7, ВИНИТИ, Москва (1989).
- 76. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, Укр. физ. журнал **34**, 1791 (1989).
- 77. K.B. Tolpygo, H.A. Grebneva, Int J Quantum Chem 57, 219 (1996).
- 78. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, Укр. физ. журнал **33**, 1456 (1988).
- 79. Е.А. Гребнева, Журн. структ. хим. 38, 422 (1997).
- 80. Н.Д. Соколов, УФН 57, 205 (1955).
- 81. Ж.П. Ольховская, К.Б. Толпыго, Укр. физ. журнал 15, 1453 (1970).
- 82. H.A. Grebneva, K B. Tolpygo, Studia Biophysica 135, 115 (1990).
- 83. В.И. Данилов, О.В. Михалева, О.Н. Слюсарчук, Дж.Дж. Стюарт, Дж.Л. Альдерфер, Биополимеры и клетка **13**, 261 (1997).
- 84. E. Clementi, G. Corongiu, J.H. Detrich, H. Kahnmohammadbaigi, S. Chin, L. Domingo, A. Laoksonen, N.L. Nguyen, Int J Quantum Chem 18, 601 (1984).

# H.A. Grebneva

# MECHANISM FOR THE FORMATION OF RARE TAUTOMERIC FORMS OF URACIL AND ADENINE UNDER IRRADIATION OF SINGLE-STRANDED RNA WITH UV LIGHT

For the first time, a mechanism is proposed for the formation of rare tautomeric forms of the RNA bases, namely, uracil and adenine, in the course of irradiation of a singlestranded RNA with ultraviolet light. The single-stranded RNA is bound to water molecules by hydrogen bonds. It has been shown that the formation of seven stable rare tautomers of RNA bases, uracil and adenine is possible, such that they can influence the nature of base pairing.

**Keywords:** ultraviolet mutagenesis, mutagenesis of viruses and coronaviruses, rare tautomeric forms of uracil and adenine, single-stranded RNA

**Fig. 1.** Dynamics of a hydrogen bond between RNA base molecules and water molecules resulting in the formation of new tautomers: A, B are atoms participating to the hydrogen bond; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> are radicals associated with atoms A and B; r is the length of the hydrogen bond;  $r_1$  is the distance between atom A and the hydrogen atom H. The radicals for all three hydrogen bonds between the uracil molecule and the water molecules and between the adenine molecule and the water molecules are shown in Fig. 2 and 3

**Fig. 2.** Rare tautomers of the RNA base, uracil, which can be formed in a single-stranded RNA under UV irradiation and affect the base pairing

**Fig. 3.** Rare tautomeric forms the RNA base, of adenine, which can be formed in a single-stranded RNA under UV irradiation and affect the base pairing

PACS: 83.10.Pp

# Л.А. Рябичева, О.М. Коструб

# ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕСТКОПЛАСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ К АНАЛИЗУ ПРЯМОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ ЗАГОТОВОК

Луганский государственный университет им. В. Даля

### Статья поступила в редакцию 20 февраля 2024 года

Представлена разработанная на основе теории пластичности пористых тел модель жесткопластического деформирования, адаптированная к порошковому материалу. Для определения пористости по объему заготовки в любой момент деформирования необходимо найти гидростатическое давление и интенсивность деформации в каждой точке деформированной заготовки. Модель использована для анализа относительной плотности при прямом выдавливании с применением программного обеспечения Deform 10.2. При прямом выдавливании получена относительная плотность, практически равная теоретической с незначительной разноплотностью. Показано, что применение прямого выдавливания с активным действием сил контактного трения позволяет уменьшить степень разноплотности заготовки.

Ключевые слова: жесткопластическая модель деформирования, условие пластичности, порошковая заготовка, прямое выдавливание, активные силы трения, разноплотность

### Введение

При моделировании процессов обработки давлением используются упругопластическая и жесткопластическая модели деформирования материалов [1–3]. Отличие между этими моделями состоит в том, что первая учитывает упругую и пластическую деформации, а вторая – только упругую. Вторая модель может применяться при анализе деформирования порошкового пористого материала с учетом того, что в нем наблюдается структурная деформация, при которой происходит укладка частиц материала. В связи с этим жесткопластическую модель деформирования рекомендуется использовать для исследования изменения относительной плотности при прямом выдавливании порошковой заготовки [4,5].

Цель настоящей работы – анализ относительной плотности и гидростатического давления при прямом выдавливании порошковой заготовки с наличием противодавления.

## 1. Разработка математической модели

В теории пластичности порошковых пористых материалов развиваются два направления: феноменологическое и структурно-феноменологическое. Последнее позволяет использовать механику структурно-неоднородных сред для анализа процесса деформирования [6]. В работе [7] показана возможность применения жесткопластической модели деформирования материала к решению задач обработки давлением пористых тел. В этой модели определяющие уравнения теории пластичности пористых материалов записаны через скорости деформаций, а не через компоненты тензора напряжений [7].

В модели жесткопластического деформирования сжимаемого материала условие пластичности запишем как [7]:

$$f(I_1, I_2, I_3) = 0, (1)$$

где  $I_1$  – гидростатическое давление или первый инвариант тензора напряжений;  $I_2$  – второй инвариант девиатора напряжений;  $I_3$  – третий инвариант тензора напряжений.

Первый инвариант тензора напряжений определим как среднее нормальное напряжение:

$$I_1 = \frac{1}{3} \left( \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \right), \tag{2}$$

где  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$  – главные нормальные напряжения.

Второй инвариант девиатора напряжений запишем следующим образом:

$$I_2^2 = \frac{1}{2} s_{ij} s_{ij} \,. \tag{3}$$

Здесь  $s_{ij}$  – компоненты девиатора напряжений,  $s_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma_{avg} \delta_{ij}$ , где  $\sigma_{ij}$  – компоненты тензора напряжений,  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера.

Для процесса деформирования порошкового пористого материала используется эллиптическая поверхность нагружения, которая описывается выражением [8]:

$$\varphi I_1^2 + \psi I_2^2 - \sigma_s^2 = 0.$$
<sup>(4)</sup>

Здесь  $\phi = \phi(\theta), \ \psi = \psi(\theta) - \phi$ ункции пористости [6], где  $\theta$  – пористость материала;  $\sigma_s$  – предел текучести при одноосном растяжении.

Пористость связана с плотностью следующим соотношением:

$$\theta = 1 - \frac{\rho}{\rho_k},\tag{5}$$

где  $\rho$ ,  $\rho_k$  – плотности соответственно порошкового пористого и компактного материалов.

Ассоциированный с (4) закон течения для скоростей деформации вдоль главных направлений запишем в виде [8]:

$$e_i = \lambda \Big[ \varphi \big( \sigma_i - \sigma \big) + 2 \psi I_1 \Big] = \lambda \big( \varphi S_i + 2 \psi I_1 \big), \ i = 1, 2, 3, \tag{6}$$

где  $\lambda$  – множитель Лагранжа,  $S_i$  – главные компоненты девиатора напряжений.

Из выражения (6) интенсивность скоростей деформации сдвига определим как

$$H = \sqrt{\frac{2}{3}}\sqrt{(e_z - e_r)^2 + (e_r - e_\theta)^2 + (e_\theta - e_z)^2} = 2\lambda\psi\sqrt{I_2} .$$
(7)

Скалярный множитель Лагранжа в ассоциированном законе течения (6) имеет вид

$$\lambda = \frac{H}{2\psi\sqrt{\sigma_{\rm avg}}} \,. \tag{8}$$

Тогда уравнение для скоростей деформации запишем как

$$\frac{e_i}{H} = \frac{I}{2\sqrt{I_2}} \left( S_i + \frac{2\varphi I_1}{\Psi} \right), \ i = 1, 2, 3.$$
(9)

Формоизменение характеризуется скоростью изменения объема заготовки:

$$e = e_z + e_r + e_{\theta} = \frac{3\varphi H\sigma_{\text{avg}}}{\psi \sqrt{I_2}}.$$
(10)

При деформировании объем заготовки из порошкового материала изменяется за счет изменения объема пор. Скорость изменения объема пор при деформировании определим по формуле

$$e = \frac{1}{1 - \theta} \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}.$$
 (11)

Из выражения (10) получим

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = (1-\theta) \frac{3\varphi H \sigma_{\mathrm{avg}}}{\psi \sqrt{I_2}}.$$
(12)

Выражение (12) представляет собой кинетическое уравнение изменения пористости порошкового материала при пластической деформации. При этом скорость изменения пористости в уравнении (12) является функцией инвариантов напряженно-деформированного состояния и текущего значения пористости  $\theta$ . Для порошковой заготовки можно принять  $\theta <<1$ ,  $\phi \approx \theta$ . Выражение (12) запишем в следующем более простом виде:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\varphi H \sigma_{\text{avg}}}{k}$$
или  $\frac{d\theta}{dt} = \frac{3\sigma d\Gamma}{k},$  (13)

где  $k = \sigma_s / \sqrt{3}$  — предел текучести на сдвиг компактного материала,  $d\Gamma = H dt$  — приращение интенсивности деформаций.

Функции пористости  $\phi$ ,  $\psi$  с учетом скорости деформации можно определить из решений предельного состояния элементарной структурной ячейки материала при чистом сдвиге ( $I_1 = 0$ ) и гидростатическом сжатии ( $I_2 = 0$ ) [9]. Принимаем [6]:

$$\varphi = \frac{1}{4} \left( \ln \theta \right)^{-2}. \tag{14}$$

Интегрируя выражение (13), получаем

$$\Delta F = F(\theta) - F(\theta_0) = \frac{3}{4k} \int_0^{\Gamma} \sigma d\Gamma.$$
(15)

При этом

$$F(\theta) = \theta \left[ \left( \ln \theta - 1 \right)^2 + 1 \right].$$
(16)

Изменение функционала  $\Delta F$  в уравнении (15) описывает влияние истории нагружения на процесс формоизменения пористой заготовки. При формоизменении текущая пористость заготовки  $\theta$  определяется приращением  $\Delta F$  относительно начального состояния  $F(\theta_0)$ .

Таким образом, для определения пористости по объему заготовки в любой момент деформирования необходимо найти гидростатическое давление  $I_1$  и интенсивность деформации  $\Gamma$  в каждой точке. Представленная жесткопластическая модель деформирования порошковой заготовки решается методом конечных элементов и может быть использована в программном обеспечении для расчета напряженно-деформированного состояния и изменения относительной плотности [9,10].

### 2. Методика эксперимента

Компьютерное моделирование прямого выдавливания порошковой заготовки детали типа «стакан» осуществляли подобно тому, как это было проведено в работе [11]. Схема штампа для прямого выдавливания показана на рис. 1.

Заготовка имела диаметр 28.5 mm, высоту 26.3 mm. Высота полости детали «стакан» 14.7 mm, толщина стенки кольцевой части детали 7 mm. Материал – медный порошок, полученный из отходов производства, исходная относительная плотность  $\overline{\rho}_0 = 0.85$ , исходная пористость заготовки 15%.


**Рис. 1.** Схема штампа для прямого выдавливания: *1* – матрица, *2* – верхний пуансон, *3* – заготовка, *4* – образец, *5* – подпружиненный пуансон, *6* – контрпуансон

Кривые упрочнения для меди заданы в табличном виде для различных скоростей деформации и выбраны из базы материалов пакета Deform 10.2. Условие текучести материала принимали по Мизесу. При моделировании прямого выдавливания элементы штампа считали абсолютно жесткими объектами. Скорость движения пуансона составляла 0.5 mm/s.

Для описания трения между заготовкой и деформирующим инструментом использовали закон Зибеля:  $\tau_f = m\sigma_s$ , где m – фактор трения; для процессов холодной деформации при наличии смазки дисульфида молибдена принято значение m = 0.1. В данной статье представлены результаты моделирования относительной плотности и гидростатического давления при величинах противодавления, отличающихся от приведенных в работе [11] и равных 90, 115, 140 MPa.

## 3. Результаты применения жесткопластической модели деформирования порошковой заготовки

Для моделирования процессов обработки металлов давлением и прогнозирования поведения металла под воздействием деформирующих нагрузок и условий деформирования используют специализированные программные комплексы, например QForm 3D, Forge 3, Deform, PAM–STAMP, AutoForm и др. По результатам компьютерного анализа принимают решение об успешности разработанного технологического процесса.

Условия моделирования в программном обеспечении Deform 10.2 следующие: 1) модель порошковой заготовки – пористая среда, реологические свойства которой известны; 2) модель течения – жесткопластическое деформирование, условие текучести – по Мизесу, инструмент – абсолютно жесткие тела, коэффициент трения между инструментом и порошковой заготовкой составляет 0.1 [12].

В первом приближении можно принять, что в известном программном пакете Deform 10.2 подобная модель деформирования может быть использована для расчета относительной плотности и гидростатического сжатия при прямом выдавливании порошковой заготовки детали типа «стакан».

Картины распределения гидростатического сжатия при прямом выдавливании с различным противодавлением приведены на рис. 2. Как видим, при противодавлении 90 MPa в донной части заготовки формируется зона высокой плотности (рис. 2,*a*) за счет высокого гидростатического сжатия, равного 840 MPa, что соответствует данным работы [11]. Гидростатическое сжатие с наличием небольшой области растяжения наблюдается в угловой части. Гидростатическое растяжение величиной до 17 MPa обеспечивает формирование стенки «стакана».

Картина распределения гидростатического давления при других величинах противодавления практически не изменяется (рис.  $2, \delta, e$ ). Следует отметить, что картины распределения гидростатического давления при значениях противодавлений, меньших, чем приведенные в работе [11], не отличаются, однако численное отличие лежит в пределах 4–8%.



**Рис. 2.** Картины гидростатического давления при различных величинах противодавления, МРа: *a* – 90, *б* – 115, *в* – 140

То же касается и распределения относительной плотности. На рис. 3 показаны картины распределения относительной плотности при прямом выдавливании порошковой пористой заготовки детали типа «стакан» с толщиной стенки кольцевой части 7 mm при величинах противодавления 90, 115 и 140 MPa. Наблюдаем два очага уплотнения в донной и кольцевой частях заготовки с практически равной относительной плотностью. Разноплотность составляет в среднем 4–6%.

При малых величинах противодавления на торце заготовки типа «стакан» наблюдается разноплотность и утяжина – характерный дефект формы для прямого выдавливания (рис. 3,*a*). С увеличением противодавления до 115 MPa область разноплотности уменьшается, но утяжина остается (рис. 3, $\delta$ ). При противодавлении 140 MPa получена заготовка с меньшей величиной области разноплотности и без дефекта формы (рис. 3, $\beta$ ) [11].



Физика и техника высоких давлений 2024, том 34, № 1

**Рис. 3.** Распределение относительной плотности в заготовке с толщиной стенки кольцевой части 7 mm при прямом выдавливании с противодавлением, MPa: a - 90,  $\delta - 115$ , e - 140

### Выводы

Выполнен анализ гидростатического давления и относительной плотности при прямом выдавливании заготовки детали типа «стакан» и различном противодавлении. Подобно данным работы [11] получено практически равномерное распределение гидростатического давления и относительной плотности при различном противодавлении. Расчеты свидетельствуют, что при прямом выдавливании с противодавлением 140 МРа наблюдается наименьшая разноплотность. Показано, что при одинаковой цветовой гамме, полученной в результате моделирования, величины гидростатического давления и относительной плотности могут отличаться. Этот результат необходимо учитывать при расчете энергетических характеристик технологического процесса, например силы деформирования.

- 1. Л.М. Качанов, Основы теории пластичности, Наука, Москва (1969).
- 2. А.А. Ильюшин, Механика сплошной среды, Изд-во МГУ, Москва (1990).
- 3. В.Л. Колмогоров, Механика обработки металлов давлением, Металлургия, Москва (1986).
- 4. H.A. Kuhn, C.L. Downey, Int. J. Powder Met. 7, No. 5, 15 (1971).
- 5. R.G. Green, Int. J. Mech. Sci. 14, 215 (1972).
- 6. S. Shima, M. Oyane, Int. J. Mech. Sci. 18, 6 (1976).
- 7. Д.В. Решетняк, в сб.: Ресурсосберегающие технологии производства и обработки давлением материалов в машиностроении, ЛГУ им. В. Даля, Луганск, № 1 (34) (2021).
- P.R. Brewin, O. Coube, P. Doremus, J.H. Tweed, Modelling of Powder Die Compaction (Engineering Materials and Processes), Springer, London (2007), pp. 1–5.
- 9. Л.А. Рябичева, Ю.В. Кравцова, в сб.: Ресурсосберегающие технологии производства и обработки давлением материалов в машиностроении, ВНУ им. В. Даля, Луганск (2002).

- 10. Ю.И. Рыбин, А.И. Рудской, А.М. Золотов, Математическое моделирование и проектирование технологических процессов обработки металлов давлением, Санкт-Петербург, Наука (2004).
- 11. Л.А. Рябичева, А.В. Дядичев, Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022 (ICMSSTE 2022): материалы международной научно-практической конференции (16–19 мая 2022 г.), В.В. Дядичев (ред.), Издательский дом КФУ, Симферополь (2022).
- 12. Д.В. Фук, В.Н. Цеменко, С.В. Ганин, Научно-технические ведомости СПбГПУ (2001).

### L.A. Ryabicheva, O.M. Kostrub

## APPLICATION OF A MODEL OF RIGID-PLASTIC DEFORMATION TO THE ANALYSIS OF DIRECT EXTRUSION OF POWDER BILLETS

A model of rigid-plastic deformation is developed on the basis of the plasticity theory of porous solids and adopted to a powder material. To evaluate the porosity on the basis of the data of the billet volume at any deformation moment, it is necessary to find hydrostatic pressure and deformation intensity over the deformed billet. The model is applied to the analysis of the relative density in the course of direct extrusion with the use of the software package Deform 10.2. Under the direct extrusion, the relative density appears to be equal to the theoretical one with an insignificant inhomogeneity. It is shown that application of the direct extrusion under active forces of contact friction allows reduction of the inhomogeneity of the billet.

**Keywords:** rigid-plastic model of deformation, plasticity condition, powder billet, direct extrusion, active friction forces, inhomogeneity

Fig. 1. Scheme of the stamp for direct extrusion: 1 - matrix, 2 - upper punch, 3 - blank, 4 - sample, 5 - spring-loaded punch, 6 - counter punch

Fig. 2. Pattern of hydrostatic pressure at different back pressure values, MPa: a - 90,  $\delta - 115$ , e - 140

Fig. 3. Distribution of the relative density in the billet with the wall thickness of the annular part 7 mm under direct extrusion at the back pressure, MPa: a - 90,  $\delta - 115$ , e - 140

PACS: 07.20. Me, 07.55.Db, 84.32.Hh, 84.71.Ba, 84.71.Mn

### Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, Л.Н. Прокофьева

## СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СВЕРХПРОВОДНИКОВОЙ МАГНИТНОЙ СИСТЕМЫ С ПОВЫШЕННОЙ ОДНОРОДНОСТЬЮ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

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

### Статья поступила в редакцию 23 января 2024 года

Описан способ изготовления сверхпроводниковой магнитной системы с повышенной однородностью магнитного поля в составе соленоида и дополнительных корректирующих обмоток. Для определения неоднородного распределения магнитного поля соленоида проведена тестовая коррекция однородности поля с помощью эталонных обмоток, компенсирующих его осевые и радиальные градиенты. По результатам тестирования рассчитаны параметры рабочих обмоток при условии, что они будут питаться током, равным току соленоида. Предложенный способ изготовления сверхпроводниковой магнитной системы с высокой однородностью магнитного поля позволяет упростить конструкцию и улучшить ее эксплуатационные характеристики.

Ключевые слова: сверхпроводниковая магнитная система, магнитное поле, однородность магнитного поля, тестирование магнитного поля, эталонные и рабочие обмотки компенсации осевых и радиальных градиентов поля

#### Введение

Для достижения высокой ( $\approx 10^{-5}$  rel. unit cm<sup>-3</sup> и выше) однородности магнитного поля сверхпроводникового соленоида используется метод пассивной коррекции, заключающийся в выполнении в его обмотке корректирующего элемента – внутреннего или наружного паза, что позволяет скомпенсировать градиенты второго и четвертого порядков в распределении магнитного поля соленоида вдоль его оси [1]. Однако вследствие влияния технологических и физических факторов однородность магнитного поля изготовленного соленоида ниже расчетной и составляет ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$ ) rel. unit cm<sup>-3</sup>. К таким факторам относятся погрешности в изготовлении обмотки, изменение ее размеров при охлаждении до температуры жидкого гелия и действии электромагнитных сил, воздействие поля намагниченности материала обмотки и др. В результате их влияния в распределении магнитного поля соленоида появляются нескомпенсированные осевые и радиальные градиенты поля. Для их устранения или су-

щественного уменьшения используют сверхпроводниковые обмотки компенсации [2], а для запитки обмоток током – дополнительные источники питания и токовводы в криостат. В зависимости от степени конечной однородности магнитного поля соленоида применяют разное количество этих обмоток. Так, в соленоидах спектрометра ЭПР для настройки однородности магнитного поля на уровне  $(10^{-5}-10^{-6})$  rel. unit cm<sup>-3</sup> используют четыре обмотки компенсации: две – для компенсации осевых градиентов поля  $\partial H/\partial z$ ,  $\partial^2 H/\partial z^2$  и две – для компенсации компонент  $\partial H/\partial x$ ,  $\partial H/\partial y$  радиального градиента магнитного поля  $\partial H/\partial R$  [2,3]. А в соленоидах спектрометра ЯМР высокого разрешения на частотах 200 MHz [5], 300 MHz [6] и 400 MHz [7], однородность магнитного поля которых составляет не менее  $10^{-7}$  rel. unit cm<sup>-3</sup>, применяют восемь обмоток: две – для компенсации осевых градиентов поля  $\partial H/\partial z$ ,  $\partial^2 H/\partial z^2$ ; две – для компенсации компонент  $\partial H/\partial x$  и  $\partial H/\partial y$  радиального градиента поля  $\partial H/\partial R$ ; две – для компенсации компонент  $\partial^2 H/\partial x \partial z$  и  $\partial^2 H/\partial y \partial z$  радиального градиента поля  $\partial^2 H/\partial R \partial z$ ; две – для компенсации компонент  $\partial^2 H/\partial (xy)$  и  $\partial^2 H/\partial (x^2 - y^2)$ радиального градиента поля  $\partial^2 H/\partial R^2$ .

Использование вдвое большего количества обмоток компенсации радиальных градиентов поля обусловлено тем, что, в отличие от градиентов поля  $\partial H/\partial z$  и  $\partial^2 H/\partial z^2$ , которые направлены вдоль оси Z соленоида, направление радиальных градиентов поля  $\partial H/\partial R$ ,  $\partial^2 H/\partial R \partial z$  и  $\partial^2 H/\partial R^2$  в соленоиде не известно, поэтому для их компенсации применяют обмотки компенсации компонент этих градиентов. Обмотки устанавливают вдоль условно выбранных осей координат X и Y в радиальном направлении.

Такой способ изготовления сверхпроводниковой магнитной системы с однородным магнитным полем характеризуется усложнением ее конструкции за счет использования вдвое большего количества обмоток компенсации радиальных градиентов поля, дополнительных источников питания и токовводов в криостат. Кроме того, настройка высокой однородности магнитного поля соленоида с помощью большого количества обмоток компенсации и источников для их питания – процесс трудоемкий и длительный во времени, так как выполняется в несколько круговых циклов по определению оптимальных токов в каждой обмотке.

Задачей данной разработки является упрощение конструкции сверхпроводниковой магнитной системы и процесса настройки высокой однородности поля.

# 1. Тестирование магнитного поля соленоида с помощью эталонных обмоток компенсации градиентов поля

Поставленную задачу решали следующим образом. После изготовления сверхпроводникового соленоида производили тестирование его магнитного поля в центральной зоне, которое заключалось в определении величины и направления осевых и радиальных градиентов поля, обусловливающих его низкую исходную однородность. Для этого в соленоиде устанавливали эталонные обмотки компенсации осевых градиентов поля  $\partial H_z/\partial z$ ,  $\partial^2 H_z/\partial z^2$  и об-

мотки компенсации компонентов радиальных градиентов поля  $\partial H_z/\partial x$ ,  $\partial H_z/\partial y$ ,  $\partial^2 H_z/\partial x \partial z$  и  $\partial^2 H_z/\partial y \partial z$ , запитывали их током от дополнительных источников питания и компенсировали соответствующие градиенты магнитного поля соленоида. Определяли оптимальные значения и направления токов в каждой эталонной обмотке, при которых достигается наилучшая однородность магнитного поля. По значениям токов в обмотках компенсации компонент радиальных градиентов поля  $\partial H_z/\partial x$ ,  $\partial H_z/\partial y$ ,  $\partial^2 H_z/\partial x \partial z$  и  $\partial^2 H_z/\partial y \partial z$  устанавливали токи и их направления в обмотках радиальных градиентов  $\partial H_z/\partial R$  и  $\partial^2 H_z/\partial z \partial R$ .

По результатам тестирования магнитного поля соленоида рассчитывали геометрические размеры и число витков рабочих обмоток компенсации осевых и радиальных градиентов поля с учетом того, что обмотки будут последовательно соединяться с соленоидом и запитываться одним током от одного источника питания.

Эталонными обмотками компенсации градиентов магнитного поля называются обмотки с известными параметрами, такими как геометрические размеры, число витков и корректирующая способность. Корректирующая способность обмотки – это величина градиента магнитного поля, которая создается при токе в 1 А на длине 1 ст и имеет размерность Oe/(A·cm). Поэтому при настройке высокой однородности поля соленоида с помощью эталонных обмоток для установления градиента магнитного поля соленоида необходимо определить только величину тока в обмотке. Например, если корректирующая способность эталонной обмотки равна 1 Oe/(A·cm) и она позволяет скомпенсировать соответствующий градиент поля соленоида при токе 3 А, то величина этого градиента равна 3 Oe/cm.

Электрическая схема сверхпроводниковой магнитной системы в составе соленоида и эталонных обмоток компенсации градиентов магнитного поля приведена на рис. 1.



Рис. 1. Электрическая схема сверхпроводниковой магнитной системы на стадии тестирования магнитного поля соленоида

В криостате 1 установлена сверхпроводниковая магнитная система, состоящая из соленоида 2 с ключом 3, управляемым нагревателем 4, эталонных обмоток компенсации осевых градиентов  $\partial H_z/\partial z$  (5),  $\partial^2 H_z/\partial z^2$  (6) и обмоток компенсации компонент радиальных  $\partial H_z/\partial x$  (7),  $\partial H_z/\partial y$  (8),  $\partial^2 H_z/\partial x \partial z$  (9) и  $\partial^2 H_z / \partial y \partial z$  (10) градиентов магнитного поля. Обмотка компенсации осевого градиента поля  $\partial H_z/\partial z$  выполнена в виде двух встречно включенных одинаковых цилиндрических катушек, а градиента  $\partial^2 H_z / \partial z^2 - в$  виде двух пар цилиндрических катушек, при этом средняя пара согласно включенных катушек включена встречно крайней паре таких катушек. Обмотки компенсации компонент радиальных градиентов поля  $\partial H_z/\partial x$  и  $\partial H_z/\partial y$  выполнены в виде четырех одинаковых последовательно соединенных седлообразных катушек, а градиентов  $\partial^2 H_z/\partial x \partial z$  и  $\partial^2 H_z/\partial y \partial z$  – в виде двух таких катушек. Обмотки компенсации компонент градиентов поля  $\partial H_z/\partial x$  и  $\partial^2 H_z/\partial x \partial z$  развернуты вокруг оси соленоида относительно обмоток компенсации компонент градиентов  $\partial H_z/\partial y$  и  $\partial^2 H_z/\partial y \partial z$  на угол 90° и установлены вдоль условно выбранных осей Х и У в радиальном направлении соленоида.

Тестирование магнитного поля соленоида с помощью эталонных обмоток выполняли следующим образом. Размыкали сверхпроводниковый ключ с помощью нагревателя, от внешнего источника питания по токовводам 9 и 10 в соленоид вводили ток и возбуждали заданное значение магнитного поля. Нагреватель выключали, ключ переводили в сверхпроводниковое состояние, а соленоид – в режим «замороженного» магнитного потока с высокой стабильностью поля. Магнитометром ЯМР (на рисунке не показан) измеряли величину магнитного поля, а по ширине сигнала ЯМР определяли исходную однородность поля соленоида. Затем в эталонные обмотки компенсации осевых градиентов поля  $\partial H_z/\partial z$  (5) и  $\partial^2 H_z/\partial z^2$  (6) от дополнительных источников питания вводили токи, компенсировали соответствующие градиенты поля соленоида и тем самым повышали однородность магнитного поля. Возрастание однородности поля контролировали по увеличению амплитуды и уменьшению ширины сигнала ЯМР. Определяли величины и направления токов в этих обмотках, при которых достигается наилучшая однородность магнитного поля соленоида.

Степень компенсации осевых градиентов поля соленоида с помощью эталонных обмоток  $\partial H_z/\partial z$  и  $\partial^2 H_z/\partial z^2$  также оценивали по характеру хода кривой распределения магнитного поля вдоль оси соленоида на длине  $\approx (50-60)$  mm. Кроме того, чтобы исключить или существенно уменьшить влияние радиальных градиентов магнитного поля соленоида на однородность поля при тестировании эталонными обмотками компенсации  $\partial H_z/\partial z$  и  $\partial^2 H_z/\partial z^2$  в датчике магнитометра использовали ампулу небольшого (не более 5 mm) диаметра со спинсодержащим веществом, на котором наблюдали сигнал ЯМР. И, наоборот, при тестировании магнитного поля соленоида с помощью обмоток компенсации компонент радиальных производных поля использовали ампулу большего диаметра, например 10 mm.

Затем вводили токи в эталонные обмотки компенсации компонент радиальных градиентов поля  $\partial H_z/\partial x$  (7) и  $\partial H_z/\partial y$  (8), компенсировали соответствующие компоненты радиального градиента поля  $\partial H_z/\partial R$  соленоида и производили дальнейшее повышение однородности его магнитного поля. Определяли токи  $I_X$  и  $I_Y$  в обмотках компенсации компонент градиента поля соответственно  $\partial H_z/\partial x$  и  $\partial H_z/\partial y$ . По значениям этих токов вычисляли ток  $I_R$  в обмотке радиального градиента поля  $\partial H_z/\partial R$  как диагональ прямоугольника со сторонами  $I_X$  и  $I_Y$ . Угол  $\alpha_1$ , под которым, например, по отношению к оси X направлен радиальный градиент поля  $\partial H_z/\partial R$  и в дальнейшем будет сориентирована и установлена рабочая обмотка компенсации этого градиента поля, вычисляли по формуле

$$\alpha_1 = \operatorname{arctg}(I_Y / I_X). \tag{1}$$

Аналогично запитывали током эталонные обмотки компенсации компонент радиальных градиентов поля  $\partial^2 H_z / \partial x \partial z$  (9) и  $\partial^2 H_z / \partial y \partial z$  (10), компенсировали соответствующие компоненты градиентов поля соленоида и повышали однородность его поля до более высокого уровня. Определяли токи  $I_{XZ}$ и  $I_{YZ}$  в этих обмотках, вычисляли ток  $I_{ZR}$  в обмотке радиального градиента поля  $\partial^2 H_z / \partial z \partial R$  и угол  $\alpha_2$  по формуле (1). Отметим, что на заключительном этапе тестирования магнитного поля с целью достижения наилучшей однородности путем компенсации градиентов поля соленоида уточняли оптимальные значения токов в обмотках компенсации.

Внешний вид эталонных обмоток для компенсации производных магнитного поля соленоида показан на рис. 2.



Рис. 2. Внешний вид эталонных обмоток компенсации градиентов магнитного поля

После определения величин и направлений токов в эталонных обмотках компенсации осевых и компенсации компонент радиальных градиентов магнитного поля, вычисления токов  $I_R$  и  $I_{ZR}$ , а также углов  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  рассчитывали геометрические размеры и число витков рабочих обмоток компенсации осевых  $\partial H_z/\partial z$  и  $\partial^2 H_z/\partial z^2$  и радиальных  $\partial H_z/\partial R$  и  $\partial^2 H_z/\partial R \partial z$  градиентов поля. При этом учитывали, что они будут запитываться одновременно с соленоидом одним током от одного источника питания, что достигается последовательным их соединением с соленоидом.

Число витков в рабочих обмотках компенсации градиентов поля вычисляли из условия сохранения количества ампер-витков для каждой обмотки:

$$N_1 I_1 = N_2 I_2, (2)$$

где  $N_1$ ,  $N_2$  – число витков соответственно в эталонных и рабочих обмотках,  $I_1$ ,  $I_2$  – соответственно токи в этих обмотках. С учетом того, что токи в рабочих обмотках равны току соленоида и больше, чем токи в эталонных обмотках, число витков в рабочих обмотках меньше, чем в эталонных.

В итоге изготавливали рабочие обмотки компенсации градиентов магнитного поля, устанавливали их в соленоиде и соединяли последовательно с ним.

## 2. Работа сверхпроводниковой магнитной системы с рабочими обмотками компенсации градиентов магнитного поля

Электрическая схема сверхпроводниковой магнитной системы с рабочими обмотками компенсации градиентов поля приведена на рис. 3. В ее состав входит соленоид 2 и последовательно соединенные с ним рабочие обмотки компенсации осевых  $\partial H/\partial z$  (13),  $\partial^2 H/\partial z^2$  (14) и радиальных  $\partial H/\partial R$  (15),  $\partial^2 H/\partial R \partial z$  (16) градиентов магнитного поля. К выводам магнитной системы подсоединен сверхпроводниковый ключ 3, управляемый нагревателем 4. Магнитная система установлена в криостате 1.



**Рис. 3.** Электрическая схема сверхпроводниковой магнитной системы с рабочими обмотками компенсации градиентов поля

Возбуждение магнитного поля и настройку высокой однородности магнитного поля соленоида выполняли следующим образом. Подачей тепловой мощности в нагреватель размыкали ключ и по токовводам 11 и 12 от одного источника питания одновременно в соленоид и рабочие обмотки компенсации осевых и радиальных производных поля 13-16 вводили рабочий ток. Ключ замыкали, а магнитную систему переводили в режим «замороженного» магнитного поля. Так как соленоид и рабочие обмотки компенсации градиентов магнитного поля 13-16 соединены последовательно, при запитке соленоида током осуществляли тем же током запитку и обмоток компенсации градиентов поля. Последние создают осевые  $\partial H_z/\partial z$ ,  $\partial^2 H_z/\partial z^2$  и радиальные  $\partial H_z/\partial R$ ,  $\partial^2 H_z / \partial R \partial z$  градиенты магнитного поля, которые компенсируют соответствующие градиенты поля соленоида. Однородность магнитного поля последнего повышается, например, с исходного уровня ~  $10^{-4}$  до ~  $10^{-6}$  rel. unit cm<sup>-3</sup>. Иными словами, в процессе возбуждения магнитного поля в соленоиде осуществляется автоматическая компенсация его осевых и радиальных градиентов магнитного поля и соответственно автоматическая настройка высокой однородности поля.

### Выводы

1. Предложен способ изготовления сверхпроводниковой магнитной системы с однородным полем путем тестирования исходного магнитного поля соленоида с помощью эталонных обмоток компенсации осевых и компонент радиальных градиентов поля. В процессе тестирования определены величины и направления тока в каждой обмотке компенсации градиентов магнитного поля соленоида, после чего рассчитаны и изготовлены рабочие обмотки компенсации этих градиентов при условии, что они будут запитываться током, равным току соленоида.

2. Предложенный способ изготовления упрощает конструкцию сверхпроводниковой магнитной системы за счет уменьшения вдвое количества обмоток компенсации радиальных градиентов поля, повышает ее экономичность благодаря отсутствию необходимости в источниках питания обмоток компенсации и токовводов в криостат.

3. Последовательное соединение рабочих обмоток компенсации градиентов поля с соленоидом обеспечивает автоматическую компенсацию градиентов поля соленоида и повышение однородности магнитного поля.

4. Время настройки высокой однородности магнитного поля соленоида сокращается до нуля, так как запитка обмоток компенсации градиентов поля осуществляется одновременно с запиткой соленоида.

- 1. Г. Брехна, Сверхпроводящие магнитные системы, Мир, Москва (1976).
- 2. В.Б. Назаров, В.А. Забродин, И.С. Краинский, Л.И. Гальперин, ПТЭ № 5, 208 (1971).
- 3. В.И. Курочкин, А.Я. Лаптиенко, Н.В. Таряник, В.В. Сухой, В.В. Шапаренко, ПТЭ № 6, 154 (1982).
- 4. *Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, А.Я. Лаптиенко, Д.О. Федюк*, ПТЭ № 3, 95 (2021).

## Физика и техника высоких давлений 2024, том 34, № 1

- 5. В.И. Курочкин, А.Я. Лаптиенко, Н.В. Таряник, В.П. Луценко, В.В. Сухой, ПТЭ № 2, 183 (1983).
- 6. А.Я. Лаптиенко, Н.В. Таряник, Н.Н. Карагай, В.П. Луценко, П.И. Слабодчиков, ПТЭ № 2, 231 (!987).
- 7. Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, Д.О. Федюк, ПТЭ № 4, 94 (2022).

## N.V. Taryanik, D.V. Varyukhin, L.N. Prokofieva

### METHOD OF PRODUCTION OF A SUPERCONDUCTING MAGNETIC SYSTEM CHARACTERIZED BY ADVANCED UNIFORMITY OF MAGNETIC FIELD

A method of production of a superconducting magnetic system characterized by advanced uniformity of magnetic field is described. The system is composed by a solenoid and additional correcting coils. To register non-uniform distribution of the solenoid magnetic field, the test correction was performed with the use of the reference coils compensating axial and radial gradients. The results of the testing allowed calculation of the parameters of the operation coils in the case they were energized with the same current as the solenoid was. The suggested method of the production of a superconducting magnetic system characterized by highly-uniform magnetic field permits simplifying of the construction and enhancement of the operation characteristics.

**Keywords:** superconducting magnetic system, magnetic field, uniformity of magnetic field, testing of magnetic field, reference coils and operation coils for compensation of axial and radial gradients of field

Fig. 1. Electric scheme of a superconducting magnetic system at the stage of testing of the solenoid magnetic field

Fig. 2. Appearance of the reference coils for compensation of the gradients of magnetic field

Fig. 3. Electric scheme of a superconducting magnetic system with the operation coils for compensation of the field gradients

## 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 десятыми 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 «exp», а не как «e» 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 <sup>1</sup>/<sub>2</sub> 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. Подрисуночные подписи** должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка желательно выносить в подрисуночную подпись.

**9.** Сведения об авторах необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

– полные имя, отчество и фамилия авторов;

– их служебные адреса и телефоны.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подрисуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Все перечисленные требования распространяются и на оформление рукописи краткого сообщения, объем которого не должен превышать 3 с.

*Обращаем внимание авторов* на то, что журнал ФТВД включен в систему Российского индекса научного цитирования.

Полная версия журнала размещена на сайте: http://www.donfti.ru/main/ftvd-journal/

Редакторы: С.С. Фомина, Т.Н. Алехова Компьютерная верстка 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, 83114 Св. № 000102, сер. ААА, 15.02.2017 г.

Подп. в печать 04.04.2024 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать. Усл. печ. л. 10.85. Уч.-изд. л. 10.46. Тираж 100 экз. Зак. № . Цена свободная.