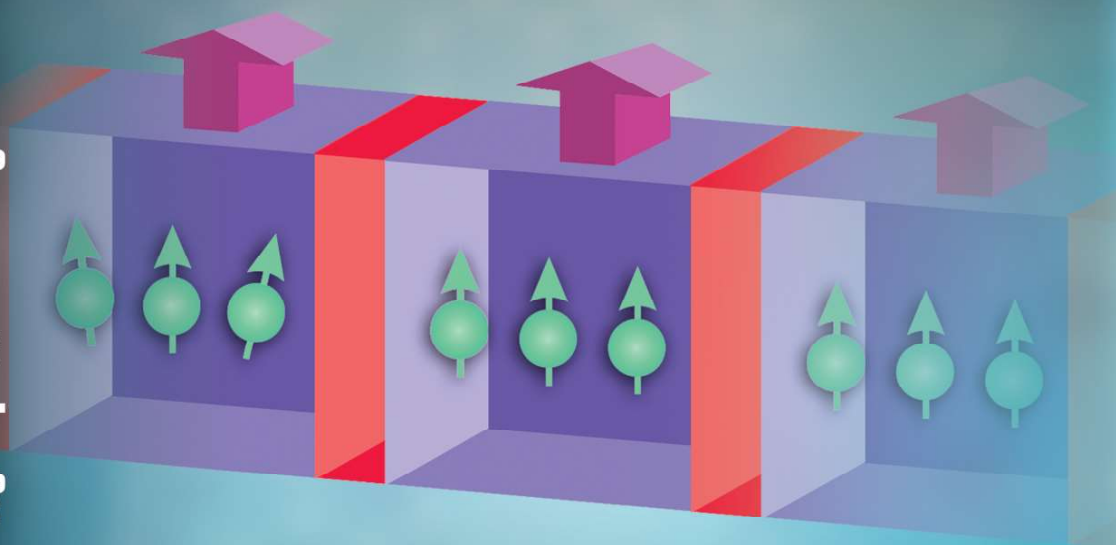


Моделирование структур, строения вещества, нанотехнологии

Сборник материалов
III Международной научной конференции



Тула, 18–21 апреля 2016 года

Министерство образования и науки Российской Федерации
Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова
Российской академии наук
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого
Тульский государственный университет
Российская академия естественных наук

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР, СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА, НАНОТЕХНОЛОГИИ

***Сборник материалов
III Международной научной конференции***

Тула, 18–21 апреля 2016 года

Тула
Издательство ТГПУ им. Л. Н. Толстого
2016

УДК 539.2
ББК 22.3
М74

Редакционная коллегия:

доктор физико-математических наук, профессор *В. А. Панин*;
доктор физико-математических наук, профессор,
член-корреспондент Российской академии наук *С. А. Никитов*;
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник,
член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси *В. М. Федосюк*;
доктор физики, действительный член Латвийской академии наук *А. Штернберг*; доктор
физико-математических наук, профессор *В. Г. Шавров*;
доктор физико-математических наук, профессор *Ю. Ф. Головнев*;
доктор физико-математических наук *Ю. В. Бобылев*;
кандидат физико-математических наук *Д. А. Нургулеев*;
кандидат физико-математических наук, доцент *Р. В. Романов*

Под общей редакцией доктора физико-математических наук,
профессора *В. А. Панина*

М74 Моделирование структур, строение вещества, нанотехнологии:
Сб. материалов III Междунар. науч. конф. (г. Тула, 18–21 апреля
2016 г.). – Тула: Изд-во Тул. гос. пед. ун-та им. Л. Н. Толстого,
2016. – 312 с.

ISBN 978-5-87954-972-0

Сборник содержит статьи по материалам докладов, представленных на III Международной научной конференции «Моделирование структур, строение вещества, нанотехнологии», затрагивающих вопросы моделирования структур, строения вещества, физических процессов, применения современных методов теоретического и экспериментального исследования материалов на различных масштабных уровнях, включая наноматериалы. Сборник может быть полезным широкому кругу научных работников, преподавателей и специалистов, работающих в области физико-математических наук и смежных естественнонаучных направлениях, студентам, магистрантам и аспирантам физических, математических, химических, биологических и технических профилей, а также всем интересующимся современным состоянием науки и актуальными фундаментальными научными проблемами.

ББК 22.3
УДК 539.2

*Конференция проводится при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований,
проект № 16-02-20120*

ISBN 978-5-87954-972-0

© ТГПУ им. Л. Н. Толстого, 2016

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

$\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$

К. Борманис¹, А. Штернберг¹, Н.В. Сидоров²,
М.Н. Палатников², Н.А. Теплякова²

¹Институт физики твердого тела Латвийского университета, г. Рига, Латвия,
bormanis@cfi.lu.lv

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия,
sidorov@chemy.kolasc.net.ru

В структуре перовскитных твердых растворов (ТР) $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ (LNTN) катионы Nb^{5+} и Ta^{5+} расположены в кислородных октаэдрах, а катионы Li^+ и Na^+ – в гораздо больших по размеру кубооктаэдрических пустотах [1]. При изменении концентрации катионов в ТР LNTN происходят структурные фазовые переходы (ФП), сопровождающиеся деформациями кубооктаэдров и октаэдров, а также разворотами октаэдров как целого. При определенных соотношениях компонентов позиции, свободные от катионов Na^+ , в структуре ТР могут образовывать каналы проводимости, по которым могут перемещаться катионы Li^+ , что делает возможным ФП в суперионное (СИ) состояние [1]. Исследование структурных условий перехода в СИ состояние представляет несомненный интерес. В данной работе по спектрам комбинационного рассеяния света (КР) исследованы структурные концентрационные и термические ФП и проводимость в ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($x=0\div 0,16$; $y=0\div 1$), в которых возможна реализация ФП с СИ состояние.

Изменение концентрации катионов Li^+ , Na^+ и Nb^{5+} , Ta^{5+} приводит к изменениям во всем спектре КР ТР: в области либраций кислородных октаэдров как целого ($60\div 100\text{ см}^{-1}$); в области колебаний катионов Li^+ , Na^+ , Nb^{5+} , Ta^{5+} , находящихся, соответственно, в кубооктаэдрах и октаэдрах ($120\div 400\text{ см}^{-1}$); в области внутренних колебаний кислородных октаэдров ($450\div 750\text{ см}^{-1}$); в области валентных мостиковых колебаний (ВМК) атомов кислорода ($850\div 950\text{ см}^{-1}$). Существенные изменения обнаружены в спектрах КР ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y=0\div 1$), рис. 1б.

При $y=0\div 0.8$ и комнатной температуре ТР являются сегнетоэлектриками [1]. При $y>0.8$ происходит ФП в антисегнетоэлектрическое (АСЭ) состояние. Расщепление линий в области

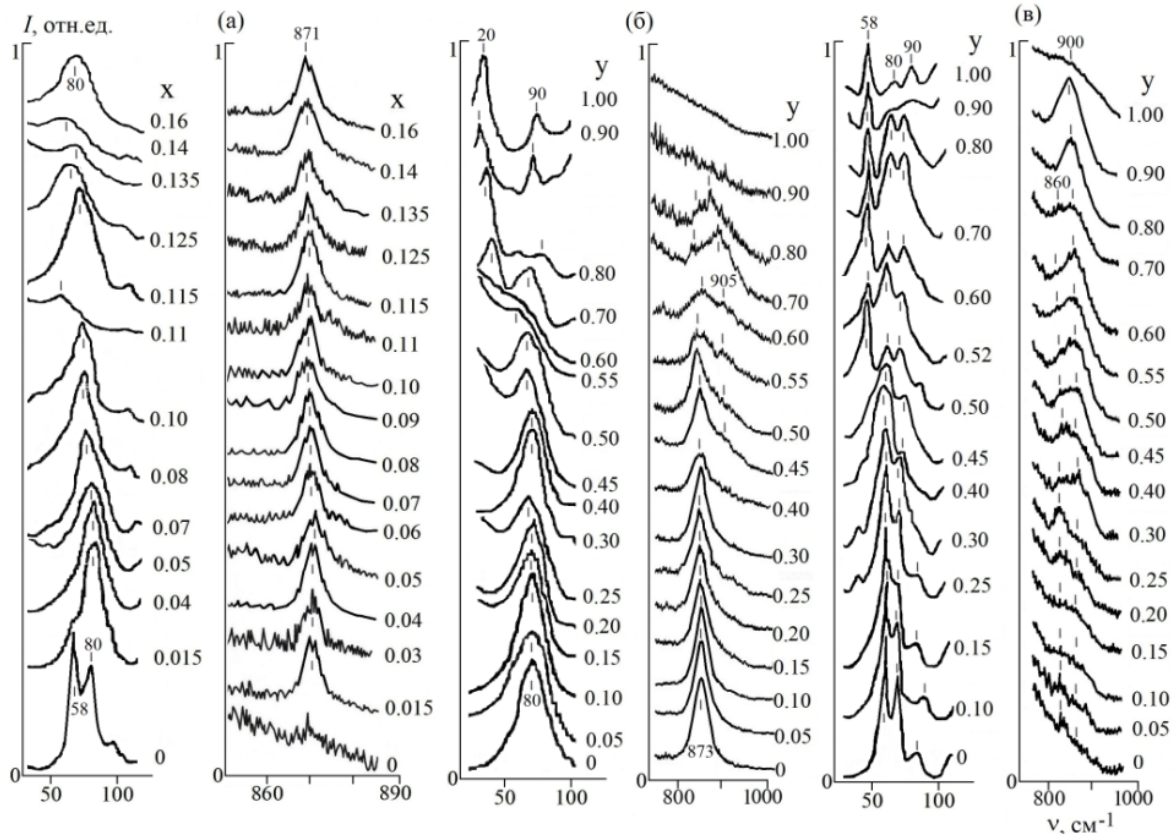


Рис. 1. Фрагменты спектров КР ТР: (а) $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$, (б) $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, (в) $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ в областях либраций кислородных октаэдров как целого ($0\div 100\text{ см}^{-1}$) и ВМК атомов кислорода ($850\div 950\text{ см}^{-1}$)

$60\div 100\text{ см}^{-1}$ и появление новых линий в спектре КР (рис. 1) могут быть связаны с удвоением элементарной ячейки и, соответственно, с удвоением спектра КР в АСЭ фазе. Это предположение подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа – в работе [1] обнаружено удвоение параметра c элементарной ячейки при ФП СЭ-АСЭ для ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$. При $y\approx 0.55$ достигается полное разупорядочение подрешетки Nb^{5+} и Ta^{5+} , которое проявляется в спектре КР в размытии линий в крыло линии Рэля, рис. 1. При этом частоты линий претерпевают разрывы, что однозначно указывает на наличие концентрационного структурного ФП. Кроме того, в точке ФП интенсивность линии с частотой 80 см^{-1} становится равной нулю, что свидетельствует о полном нарушении скорелированного либрационного движения кислородных октаэдров как целого. Появление в спектре $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ области ВМК атомов кислорода двух линий с частотами 873 и 905 см^{-1} (рис. 1б), отвечающих ВМК Nb-O-Nb и Ta-O-Ta, соответственно, свидетельствуют о наличии полярных микрообластей в целом centrosymmetric кристалле.

Интересные изменения обнаружены в спектре ТР $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$. В диапазоне $y=0\div 0.2$ ТР является классическим АСЭ [1], centrosymmetric состояние которого подтверждается отсутствием линии ВМК атомов кислорода, рис. 1в. Состав при $y=1$ не является ни СЭ, ни АСЭ [1]. В диапазоне $y=0.25\div 0.9$ линия ВМК атомов кислорода присутствует, но наблюдается расщепление линии, соответствующей либрациям кислородных октаэдров как целого, рис. 1в. Это свидетельствует об удвоении элементарной ячейки в АСЭ состоянии. Кроме того, с увеличением содержания тантала линия 860 см^{-1} постепенно исчезает и вместо нее появляется линия с частотой 900 см^{-1} . Этот факт можно объяснить (как и для ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$) наличием полярных кластеров в целом centrosymmetric среде и различием дипольных моментов октаэдрических анионов NbO_6 и TaO_6 .

Составы ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ и $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ интересны наличием ФП в СИ состоянии [1]. На рис. 2, а, б, в, г приведены температурные изменения в спектрах КР ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y=0, 0.2, 0.4$) и $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ в низкочастотной области. При этом изменения в спектре ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$ существенно отличаются от изменений в спектрах других ТР. А именно: во всем диапазоне температур сохраняются линия 80 см^{-1} и линии в областях $100\div 160$ и $200\div 300\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о сохранении корреляции в колебаниях соответствующих структурных единиц и об отсутствии "плавления" подрешетки щелочного металла. Для ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ и $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ при

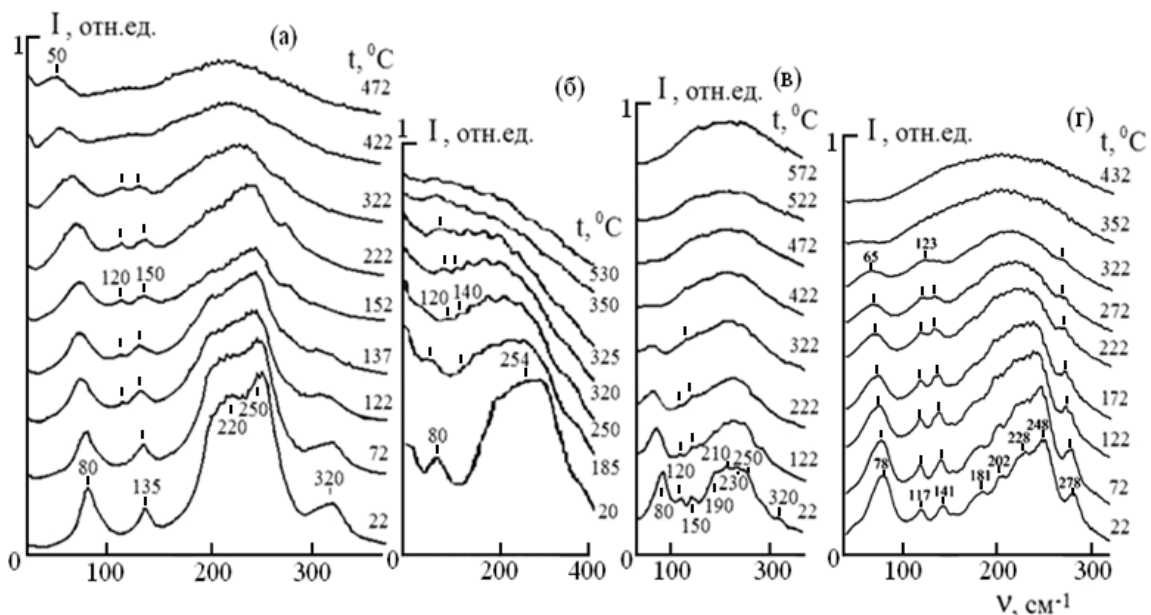


Рис. 2. Температурные изменения в спектрах КР ТР: (а) $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$, (б) $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$, (в) $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$, (г) $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$

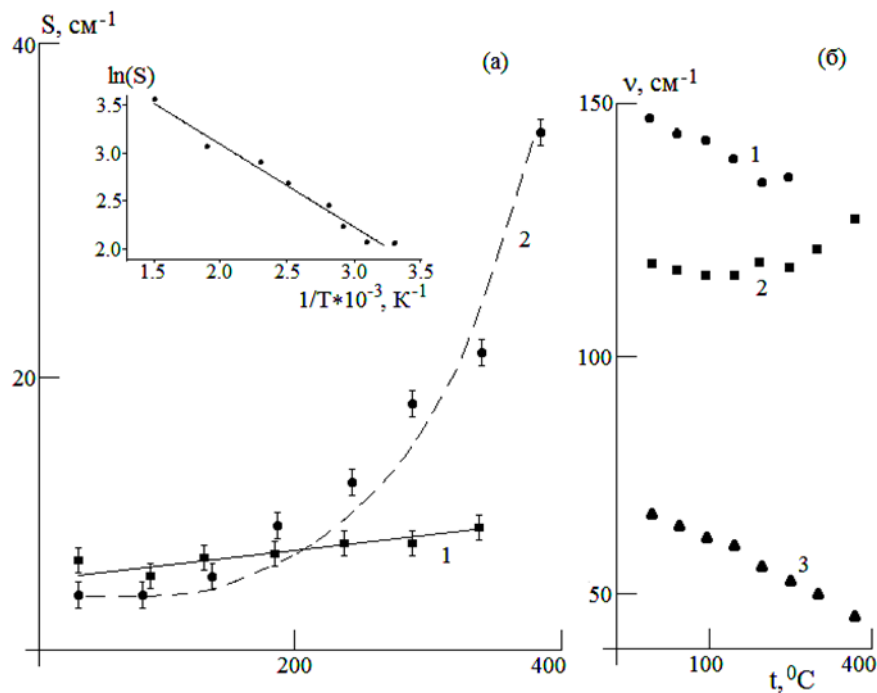


Рис. 3. Температурная зависимость: а) ширины (S) линий (на вставке – зависимость \ln ширины линии с частотой 117 cm^{-1} от температуры) и б) частот (ν) линий спектра КР TP $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$: 1. $\nu = 141 \text{ cm}^{-1}$. 2. $\nu = 117 \text{ cm}^{-1}$. 3. $\nu = 78 \text{ cm}^{-1}$

повышении температуры из спектров исчезают линии в области $100 \div 160 \text{ cm}^{-1}$, отвечающие колебаниям катионов Li^+ и Na^+ в кубооктаэдрах, т.е. происходит "плавление" подрешетки щелочного металла, что может указывать на возникновение состояния с высокой ионной проводимостью, близкой к суперионной, рис. 2, б, в. Это хорошо согласуется с данными по исследованиям проводимости [1]. При $t < 380^{\circ}\text{C}$ для TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y=0.3 \div 0.8$ выполняется закон Аррениуса с энергией активации $W=0.95 \div 1.07 \text{ эВ}$ ($91,6 \div 103 \text{ кДж/моль}$), а выше $400 \div 460^{\circ}\text{C}$ – с $W=0.22 \div 0.34 \text{ эВ}$ ($21 \div 33,77 \text{ кДж/моль}$), рис. 3 [1].

Такое поведение характерно для СИ ФП. Из температурной зависимости ширины линий (рис. 3а) видно, что ширина линии с частотой 117 cm^{-1} зависит от температуры экспоненциально, а ширина линии с частотой 141 cm^{-1} – линейно, что свидетельствует об отсутствии активационного механизма в колебательном движении ионов Na^+ и позволяет отнести линию с частотой 117 cm^{-1} к колебаниям катионов Li^+ , а линию с частотой 141 cm^{-1} – к колебаниям катионов Na^+ .

Для TP $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ ($x=0.12, 0.03$), используя уравнение $\Delta S = 1/\pi c \tau = A \cdot \exp(-U_0/RT)$ [1, 2], по спектрам КР были оценены среднее время жизни τ катиона Li^+ в положении равновесия и величина U_0 потенциального барьера перескока. Для TP $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ ($x=0.12,$

0.03) они составили $\sim 3.9 \cdot 10^{-13}$ и $\sim 8 \cdot 10^{-12}$ с, ~ 16 и ~ 20 кДж/моль (0.16 и 0.21 эВ), соответственно.

Библиографический список

1. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$. М: Наука, 2015. 232 с.

2. Раков А.В. Исследование броуновского поворотного движения молекул веществ в конденсированном состоянии методами комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения // Труды ФИАН им. П.Н. Лебедева. 1964. Т. 37. С. 111-149.

ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В МИКРО- И НАНОМЕХАНИКЕ

В.Г. Шавров¹, А.М. Жихарев¹, А.В. Иржак², А.П. Каманцев^{1,3},
В.В. Коледов^{1,3}, П.В. Лега¹, П.В. Мазаев¹, А.В. Маширов¹, А.В. Шеляков⁴

¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, г. Москва, Россия, shavrov@cplire.ru

²НИТУ МИСиС, г. Москва, Россия, airzhak@gmail.com

³Лаборатория сильных магнитных полей и низких температур ПАН, г. Вроцлав, Польша

⁴НИЯУ МИФИ, г. Москва, Россия, alex-shel@mail.ru

Целью доклада является исследование фундаментальных проявлений термоупругого мартенситного перехода (ТМП) и эффекта памяти формы (ЭПФ) на микро- и наноуровне масштабов размера образцов интерметаллидов; сравнить технологические подходы к конструированию микро- и наноразмерных устройств с ЭПФ, а также оценить возможные перспективы их применений. Проблема фундаментального предела снизу на размер образца сплава, ограничивающего проявления ТМП и ЭПФ, обсуждается во многих работах [1-3]. Выполнен ряд уникальных экспериментов, в которых изготовлены нано-образцы сплавов с ЭПФ (рис. 1-3) и проведены исследования прямыми методами рентгеновской и электронной дифракции, а также дилатометрии ТМП и одностороннего ЭПФ. Показано, что уменьшение размера образцы (по объему или по одному из измерений) до 100 нм и ниже вызывает снижение температуры ТМП и дальнейшее его исчезновение. Предлагаются модели для описания этих явлений [4]. Следует отметить, что теоретические расчеты предсказывают, что на нанометровых масштабах, псевдопластичность снова становится возможной с учетом поверхностных сил даже в чистых

металлах, например Cu [5]. Основное препятствие при прямом изучении ЭПФ на микроуровне – достижение обратимых деформаций, в условиях, когда тренировка на двусторонний ЭПФ затруднена. В [6,7] предложен новый экспериментальный подход, основанный на создании слоистых композитов с ЭПФ (рис. 3).

Композит состоит из 2-х слоев, один из которых – предварительно псевдопластически растянутый слой сплава с ЭПФ, а второй – упругий слой обычного металла. При термоциклировании достигается реверсивная изгибная деформация композита при применении только одностороннего

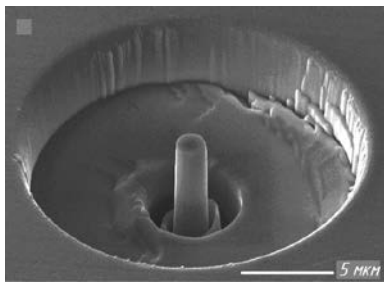


Рис. 1. "Микростолбик" из сплава Cu-Al-Ni с ЭПФ [1]

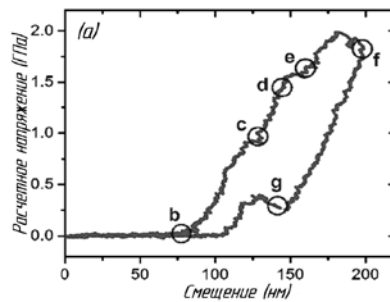


Рис. 2. Кривая нагрузка - деформация (а) снятая в прямом эксперименте (б) на субмикронном образце сплава Ni-Ti с ЭПФ [2]

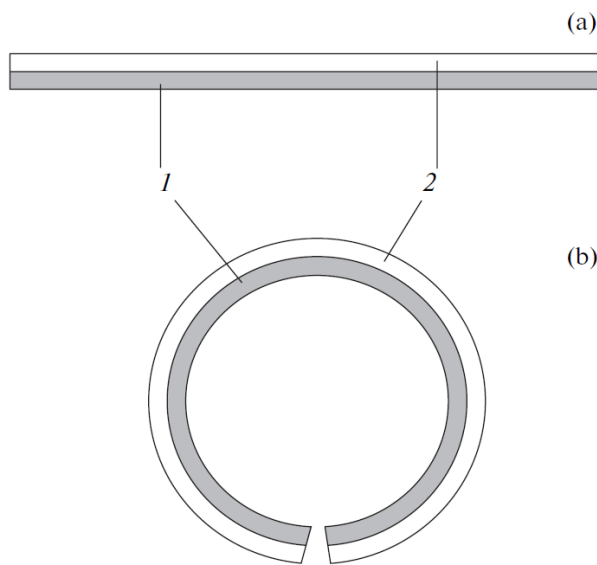
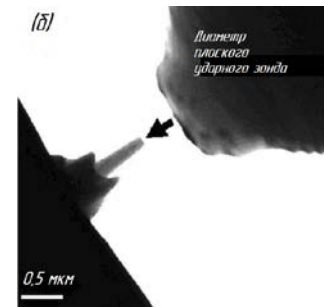


Рис. 3. Принцип действия композита с ЭПФ 1 – слой с ЭПФ, 2 – слой упругого металла: (а) сплав с ЭПФ в мартенсите (б) в аустените [6]

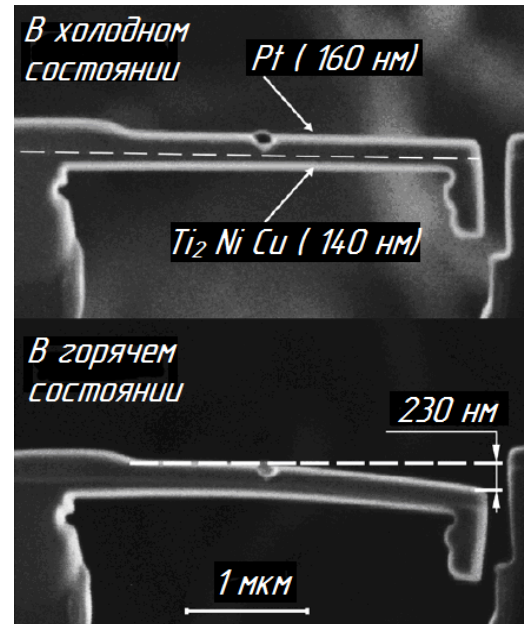


Рис. 4. Обратимая деформация композитного субмикронного актюатора Ti_2NiCu/Pt . Объем актюатора менее $1 \mu m^3$, длина – 3 мкм, управляемый прогиб 230 нм [7]

ЭПФ сплава. С помощью этого подхода экспериментально, стандартным методом селективного ионного травления и ионно-стимулированного осаждения из газовой фазы (FIB-CVD) (рис.4), изготовлены композитные актюаторы Ti_2NiCu/Pt . Толщина активного слоя с ЭПФ 140 нм, длина – 3 мкм, управляемый прогиб 230 нм. Управление осуществляется нагревом излучения полупроводникового лазера в диапазоне температур 40-60⁰С.

Большинство реальных конструкций микроустройств с ЭПФ изготовлены из пленок сплавов с ЭПФ, полученных методом магнетронного напыления [4]. Альтернативной технологией является изготовление их методом FIB CVD из лент быстрозакаленного сплава с ЭПФ [6,7].

Большой интерес вызывают попытки изготовить наноактюаторы из ферромагнитных сплавов с ЭПФ, так как на их основе возможно, в принципе, управлением ЭПФ при постоянной температуре в магнитном поле. Такой актюатор создан в [9] методом электронной нанолитографии из пленки Ni-Mn-Ga (рис. 7). Неоднородность состава –

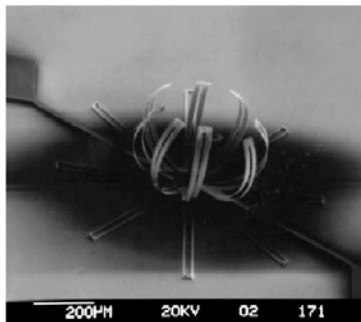


Рис. 5. "Микроклетка" для удержания объектов на основе пленки TiNi с ЭПФ [4]

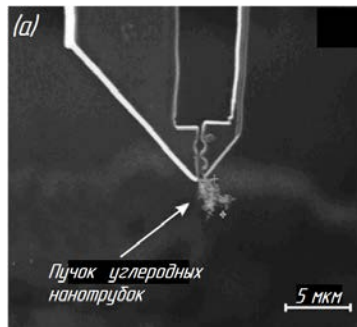


Рис. 6. Эксперименты по манипулированию нанообъектами при помощи композитного нанопинцета с ЭПФ: (а) перенос УНТ, (б) манипулирование бионанообъектами [6,7]

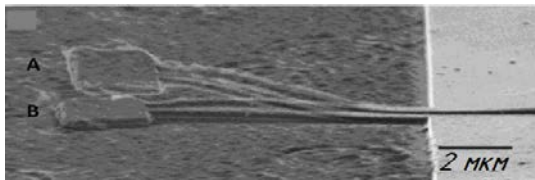
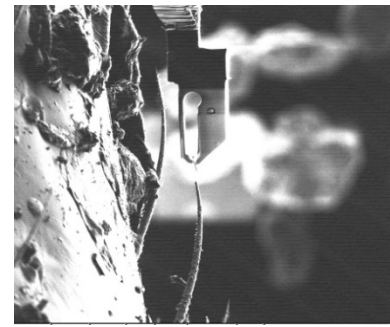


Рис. 7. Наноактюатор из сплава Ni-Mn-Ga. Толщина слоя с ЭПФ 120 нм, длина актюатора 8 мкм, температурный диапазон 300⁰С [9]

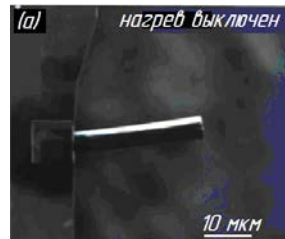
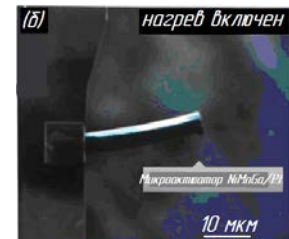


Рис. 8. Композитный микроактюатор с ЭПФ на основе быстрозакаленной ленты Ni-Mn-Ga и слоя Pt: (а) – мартенсит, (б) аустенит. Управление возможно магнитным полем 8 Тл при T = 63⁰С [10]



труднопреодолимый недостаток технологии магнетронного напыления. В [9] не сообщается о магнитном управлении наноактюатором, а интервал температур слишком велик 300°C . В [10] создан композитный микроактюатор на основе быстрозакаленного сплава со слоем платины Ni-Mn-Ga/Pt, управляемый магнитным полем 8 Тл (рис. 8).

Таким образом, возможность использовать сплавы с ЭПФ для изготовления субмикронных устройств доказана. Главные проблемы: создание массовой технологии производства и поиск новых магнитных материалов с ЭПФ, способных при постоянной температуре работать в сравнительно небольших полях. Решение этих проблем позволило бы практически каждый прибор для наблюдения нанообъектов, например, СЭМ, снабдить нанопинцетами с ЭПФ, превратив его в нанотехнологический комплекс, а в медицину и биологию внедрить рекордные по миниатюрности инструменты с ЭПФ.

Работа поддержана РФФИ, грант № 14-19-01644.

Библиографический список

1. San Juan J., Nó M. L. Superelasticity and shape memory at nano-scale: Size effects on the martensitic transformation // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Т. 577. – С. S25-S29.
2. Ye J. et al. Direct observation of the NiTi martensitic phase transformation in nanoscale volumes // *Acta Materialia*. – 2010. – Т. 58. – № 2. – С. 490-498.
3. Li H.X. et al. An in situ TEM study of the size effect on the thermally induced martensitic transformation in nanoscale NiTi shape memory alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Т. 588. – С. 337-342.
4. Малыгин Г.А. Наноразмерные эффекты при мартенситных превращениях в сплавах с памятью формы // *Физика твердого тела*. – 2008. – Т. 50. – № 8.
5. Liang W., Zhou M., Ke F. Shape memory effect in Cu nanowires // *Nano Letters*. – 2005. – Т. 5. – № 10. – С. 2039-2043.
6. Shelyakov A.V. et al. Nanostructured thin ribbons of a shape memory TiNiCu alloy // *Thin Solid Films*. – 2011. – Т. 519. – № 15. – С. 5314-5317.
7. Zakharov D. et al. Submicron-sized actuators based on enhanced shape memory composite material fabricated by FIB-CVD // *Smart materials and structures*. – 2012. – Т. 21. – № 5. – С. 052001.
8. Fu Y. et al. TiNi-based thin films in MEMS applications: a review // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2004. – Т. 112. – № 2. – С. 395-408.
9. Kohl M. et al. Ni-Mn-Ga shape memory nanoactuation // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Т. 104. – № 4. – С. 043111.

10. Kalimullina E. et al. Magnetic shape memory microactuator // *Physica Status Solidi (c)*. – 2014. – Т. 11. – № 5-6. – С. 1023-1025.

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ НИОБАТА ЛИТИЯ С НИЗКИМ ЭФФЕКТОМ ФОТОРЕФРАКЦИИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия,
sidorov@chemy.kolasc.net.ru

Разработаны качественно новые физико-химические и технологические подходы к получению оптически высокосовершенных конгруэнтных легированных монокристаллов ниобата лития (LiNbO_3). Реализован новый способ получения шихты для выращивания легированных кристаллов путем гомогенного легирования прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Me}$ (Mg, Zn, Gd, В и др.), основанный на сорбции соответствующих легирующих катионов высокочистым гидроксидом ниобия [1]. Показано, что монокристаллы выращенные из шихты, полученной этим способом, обладают более высокой степенью монокристалличности по сравнению с кристаллами, полученными методом прямого легирования. При этом метод гомогенного легирования позволяет ввести существенно большую концентрацию легирующего элемента в кристалл, без искажения структуры и снижения оптического качества кристалла, чем метод прямого легирования. Этот результат важен для получения материалов с максимально низким эффектом фоторефракции, поскольку величина эффекта фоторефракции напрямую зависит от концентрации "нефоторефрактивного" катиона в кристалле LiNbO_3 : чем больше его концентрация в кристалле, тем ниже эффект фоторефракции.

В широком диапазоне концентраций ($0\div 9.0$ мол.% ZnO) с малым концентрационным шагом (≈ 1 мол.% ZnO в расплаве вдали от порогов и ≈ 0.1 мол.% в окрестности порогов) выполнены исследования системы расплав-кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($0.02\div 8.91$ мол.% ZnO, которые позволили установить более точные, чем имеющиеся в литературе [2], значения двух концентрационных порогов: 5.38 и 6.76 мол.% ZnO и показать, что наиболее оптимальные условия для выращивания оптически и структурно однородных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, обладающих наиболее низким эффектом фоторефракции, соответствуют диапазону концентраций $5.4\div 6.8$ мол. % ZnO. При этом ввиду значительного различия физико-химических характеристик расплавов в окрестности концентрационного

порога 6.76 мол.% ZnO и резкого изменения коэффициента вхождения ($K_{\text{эф.}}$) можно получать монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, имеющие разную вторичную структуру и физические характеристики при одинаковой заданной концентрации Zn в шихте. Для однофазных монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ с концентрацией более 6.76 мол.% ZnO методом лазерной коноскопии обнаружено проявление двуосности и микроструктурированности, что может быть обусловлено неравномерным вхождением цинка в структуру. Показано, что система расплав-кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ является крайне чувствительной к изменению концентрации Zn в расплаве, чем она принципиально отличается от системы расплав-кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, где чувствительность к концентрации Mg намного меньше. Таким образом, близость ионных радиусов Zn и Mg (часто используемая в литературе для прогнозирования свойств легированных кристаллов LiNbO_3 [3]) не является тем фактором, на основании которого можно сделать вывод о подобии поведения различных легирующих добавок в системе расплав-кристалл, особенно при концентрациях вблизи и выше пороговых.

Методами фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС), лазерной коноскопии, электронной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) выполнены сравнительные исследования фоторефрактивных свойств, тонких особенностей структуры, структурной и оптической однородности серии из более чем 20 конгруэнтных кристаллов разного состава, полученных с использованием метода прямого и гомогенного легирования, а также номинально чистых конгруэнтных кристаллов (LiNbO_3 конг.) и стехиометрических кристаллов, выращенных из расплава с 58,6 мол.% Li_2O (LiNbO_3 стех.) и из конгруэнтного расплава с добавлением 6 мас.% щелочного флюса K_2O (LiNbO_3 стех K_2O). Установлено, что исследованные образцы подразделяются на три группы в зависимости от вида картины ФИРС. Для кристаллов первой группы индикатриса ФИРС не раскрывается даже при очень высокой мощности возбуждающего лазерного излучения (160 мВт). Для кристаллов второй группы и третьей группы при мощности лазерного излучения в 160 мВт происходит раскрытие индикатрисы ФИРС, причем для кристаллов второй группы это раскрытие происходит за время порядка 60 секунд, а для кристаллов третьей группы – за время на порядок меньшее: в течение первой секунды облучения кристалла лазерным излучением. Край оптического пропускания кристаллов первой и третьей группы характеризуется наиболее крутым подъемом по сравнению с другими кристаллами, что свидетельствует о высокой однородности состава кристаллов по объему.

Обнаружено, что эффект фоторефракции немонотонно зависит от концентрации Zn и практически отсутствует в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$

(4.5 мол.%). При этом край оптического поглощения в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.5 мол.%) смещен в коротковолновую область, что свидетельствует о его высокой структурной однородности. Показано, что неравномерное вхождение легирующего катиона в решетку при высоких концентрациях Zn приводят к появлению в кристалле локальных структурных изменений и к появлению механических напряжений, локально искажающих оптическую индикатрису и, соответственно, коноскопическую картину и спектр КРС. При этом край оптического поглощения сдвигается в длинноволновую сторону и становится более пологим. Обнаружено, что для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.5 мол.%) при мощности лазерного излучения в 90 мВт ($\lambda=514,5$ нм) наблюдается коноскопическая картина одноосного кристалла высокого оптического качества, существенно лучшая, чем при мощности в 1 мВт. Показано, что это обусловлено "залечиванием" дефектов лазерным излучением.

По концентрационной зависимости ширин линий спектра КРС в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ для диапазона концентраций 0,05÷0,94 мол.%. ZnO обнаружена область повышенного упорядочения структуры, когда в катионной подрешетке повышен порядок чередования основных, примесных катионов и вакантных октаэдров вдоль полярной оси. Впервые показано, что асимметрия картины ФИРС кристаллов LiNbO_3 разного состава обусловлена двулучепреломлением возбуждающего лазерного излучения при распространении его перпендикулярно полярной оси кристалла, а асимметрия спектра КРС – двулучепреломлением и наличием спонтанной поляризации. Показано, что величина спонтанной поляризации определяется, в том числе, порядком расположения катионов вдоль полярной оси кристалла, а вид картины ФИРС зависит от разности значений показателей преломления и соотношения энергий E обыкновенного (n_o) и необыкновенного (n_e) лучей. Если $E_{n_o} \gg E_{n_e}$, то картина ФИРС представляет собой трехслойное круглое пятно. При равенстве энергий $E_{n_o} \approx E_{n_e}$ картина имеет вид симметричной восьмерки. При $E_{n_o} < E_{n_e}$, восьмерка является асимметричной. При этом ее больший "лепесток", как и отклонение необыкновенного луча, направлен в положительном направлении полярной оси кристалла. Форма картины ФИРС в виде асимметричной восьмерки является, очевидно, конечной стадией развития спекл-структуры для фоторефрактивных кристаллов ниобата лития.

По параметрам индикатрисы ФИРС на длине волны 476 нм определены фотовольтаическое и диффузионное поля и фотоиндуцированное изменение показателя преломления в кристаллах LiNbO_3 конгр., LiNbO_3 стех., LiNbO_3 стех K_2O , а также в серии конгруэнтных кристаллов, легированных Zn, Mg, Gd, Y, Er, В. Та. Установлено, что при возбуждении ФИРС излучением с длиной волны 476 нм ($P=65$ мВт)

наибольшим значением напряженности фотовольтаического поля, а значит и наибольшим изменением показателя преломления под действием лазерного излучения обладает кристалл $\text{LiNbO}_3\text{стехK}_2\text{O}$.

Обосновано предположение о том, что "лишние" линии с частотами 209, 230, 280, 298 см^{-1} , проявляющиеся в спектре КРС только сильнолегированных кристаллов могут соответствовать фундаментальным колебаниям решетки A_2 типа симметрии, запрещенным правилами отбора в спектре для пространственной группы C_{3v}^6 ($R3c$). Проявление в спектре этих "лишних" линий может быть обусловлено нарушением правил отбора вследствие существования в сильно легированных кристаллах LiNbO_3 большого количества пространственных дефектов в виде микроструктур и кластеров, в которых существенно нарушен порядок чередования основных катионов (Nb^{5+} , Li^+) и вакансий вдоль полярной оси. В рамках полуклассической атомистической модели выполнено компьютерное моделирование кластерообразования в структуре кристалла ниобата лития, которое показало, что кристалл растет кластерами. При этом кластер строго стехиометрического состава ($\text{Li/Nb}=1$) ограничен в размерах в структуре кристалла ниобата лития. Возникающий в структуре кристалла кластер стехиометрического состава с увеличением количества атомов в кластере неизбежно стремится к конгруэнтному составу ($\text{Li/Nb}=0.946$). При этом при приближении к конгруэнтному составу, начиная с определенных размеров кластера, рост кластера при увеличении количества атомов в нем существенно энергетически затруднен и становится невозможным.

Библиографический список

1. Пат. 2502672 РФ, МПК С01П 33/00, С01D 15/00 (2006/01). Способ получения шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов. Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Аратюнян Л.Г., Кравченко О.Э., Бирюкова И.В., Ефремов И.Н., Калинин В.Т. №210121129111.05; заявл. 10.07.12; опубл. 27.12.13, Бюл. № 36.
2. Черная Т.С., Волк Т.Р., Верин И.А., Симонов В.И. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 612-617.
3. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.

МАГНИТНЫЕ ЭКСИТОНЫ В НАНОСИСТЕМАХ ФЕРРОМАГНИТНЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК – ПАРАМАГНИТНЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК

Ю.Ф. Головнев

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, physics@tspu.tula.ru

Изучение оптических свойств ферромагнитных полупроводников (ФП) все больше переключается с массивных ферромагнетиков на гетеросистемы из нанослоев. Квантово-размерный эффект в них радикально меняет поведение носителей заряда, а дополнительный периодический потенциал дробит зоны на минизоны. Это дает другие значения плотности электронов (e) и дырок (h) на гетерограницах [1].

В сообщении дается краткий анализ о причинах появления магнитных (триплетных) экситонов френкелевского типа как результата оптического поглощения и соответствующего возбуждения этих нейтральных квазичастиц в ферромагнетиках, магнитные ионы которых имеют незаполненные $3d$ - и $4f$ - оболочки. Для анализа этого необходимо использование теории коллективных возбуждений, где важную роль играет обменное взаимодействие электронов, которое проявляется при перекрытии волновых функций последних [2].

Основы теории магнитных экситонов и экспериментальные исследования были начаты в шестидесятые годы двадцатого столетия. Определен характер миграции и величина резонансной передачи триплетных возбуждений между молекулами. В ряде соединений переходных и редкоземельных элементов для перевода катионов в возбужденное состояние требуется небольшая энергия. Катионы переходят в это состояние с отличным от нуля спином – рождается триплетный экситон Френкеля. Их магнитные и оптические свойства обусловлены электронами незаполненных $3d$ - и $4f$ -оболочек магнитных ионов. Большое время жизни магнитных возбуждений способствует созданию их высокой концентрации, при которой заметно проявляется взаимодействие между экситонами. При этом нужно учесть трехкратное вырождение триплетных состояний по спину, которое снимается в обменном поле. Биэкситоны в таких системах не образуются, т.к. взаимодействие между магнитными является отталкивательным, что подтвердилось в экспериментах Кукушкина, Кулаковского и Тимофеева. В системах из магнитных экситонов наблюдается гигантское зеэмановское расщепление состояний и образование магнитных поляронов [3].

Спиновое расщепление $4f^7$ -полосы на пустую (в зоне проводимости) и заполненную в запрещенной зоне E_g приводит к тому, что появляется

эффективная ширина E_g , которая равна примерно 1.5 эВ. В этом случае электрон переходит из $4f^7$ -состояния в зону проводимости (5d- состояние) и образует с дыркой оптически активный магнитный экситон, т.к. фаза волновой функции e этого экситона совпадает с фазой $5d$ -функции соседей и само возбуждение является оптически активным. Энергия магнитного экситона включает в себя энергию $d-f$ - обменного взаимодействия [4].

Фермиевские частицы e и h с полуцелым спином $\frac{1}{2}$ и $\frac{5}{2}$ связываются в пары $S_{eh} = 3$ и образуют композитные бозоны с целочисленными спинами $S_{eh} = 3$. В равновесии, когда волновые функции этих бозонов превышают межчастичное расстояние, происходит заполнение ими нижнего состояния с нулевым импульсом, и свободная энергия такой системы становится минимальной, а бозоны образуют коллективное состояние бозе-эйнштейновский конденсат (БЭК). Это состояние является когерентной волной, а обменное взаимодействие делает его устойчивым, т.к. их вклады суммируются когерентно и индивидуальные свойства экситонов в БЭК теряются. Коллективные свойства проявляются в макроскопическом масштабе. Это новый объект исследований, в котором квантовые эффекты проявляются в макромасштабе, а свойства востребованы в технических приложениях. Тогда волновая функция БЭК рассматривается как параметр порядка [5].

Особенности экситонов в 2D-системах, связанные со степенями свободы, включают и экситонный спин. Спиновая структура оптически активных экситонов на тяжелых дырках зависит от проекции спина электрона $S_e = \pm \frac{1}{2}$ и проекций спина тяжелой дырки $S_h = \pm \frac{5}{2}$, которые существенны при определении межчастичных взаимодействий [6].

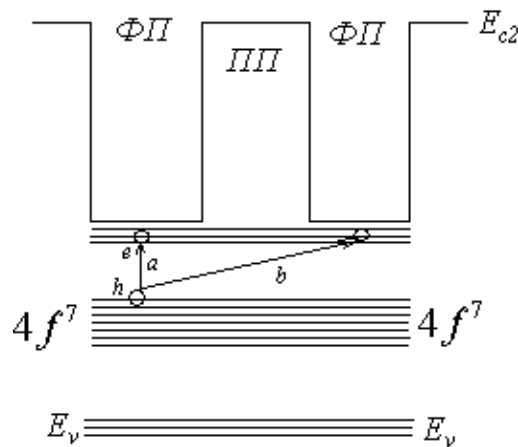


Рис. 1а. Схема прямых (а) и межъямных (b) экситонов в нанослоях ФП-ПП

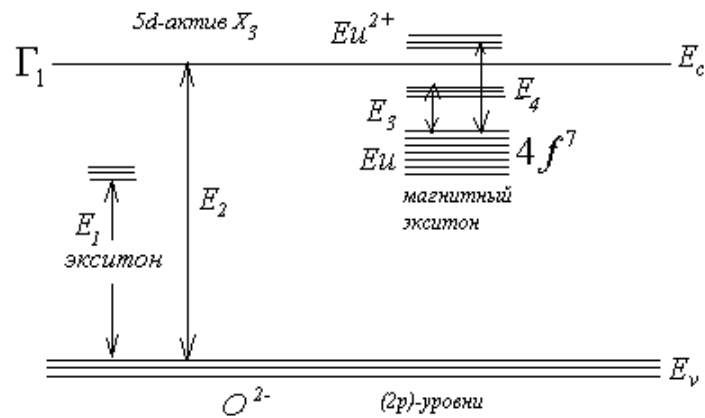


Рис. 16. E_1, E_2, E_3, E_4 – экситонные уровни

Редкоземельные полупроводники, в которых дипольно-разрешенные экситоны имеют малый радиус (экситоны Френкеля), обладают большой силой осциллятора и в них легко обеспечить сильную экситон-фотонную связь [7].

Если использовать двойные квантовые ямы, где нанослой ферромагнитных полупроводников из халькогенидов европия (EuS) или оксидов европия (EuO), а парамагнитными прослойками служат PbS или SrO и т.д., то можно получить самые нижние по энергии прямые и межъямные экситоны (рис. 1).

Согласно модели магнитного экситона, сдвиг края поглощения происходит из-за $d-f$ -обменного взаимодействия между электроном триплетного экситона и $4f$ -электронами атомов Eu. Этот экситон не движется, т.к. дырка находится в узкой ~ 0.5 эВ $4f^7$ -зоне. Оптически активный экситон обладает 7p симметрией вместе с $4f$ -дыркой (рис. 2).

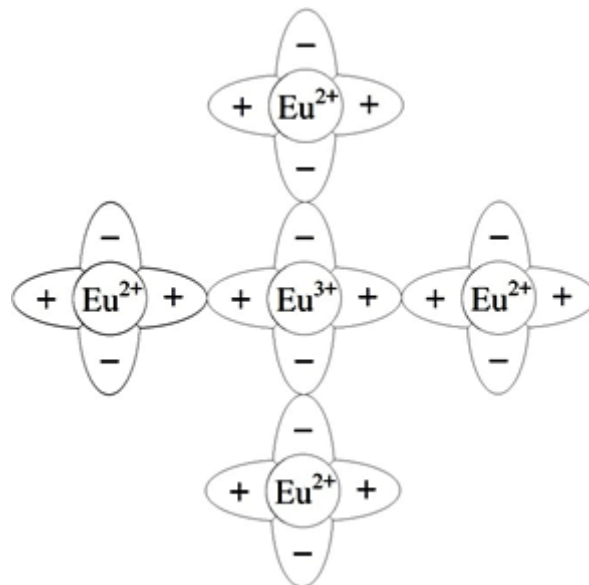


Рис. 2. Схема магнитного экситона $5d-5d$ -типа

Этот экситон образуется зонами $5d$ -типа, локализованными в точке X_3 (см. рис. 1б). Магнитный экситон s - d -типа, который локализован в точке Γ_1 , имеет более низкую энергию, но он оптически неактивен, т.к. s - f -переход запрещен правилами отбора. По сдвигу края поглощения определена величина d - f -обменного интеграла для EuS [6]

$$J_\alpha = \sum_n J_{in}^\alpha = 461 \text{ см}^{-1}, \quad (1)$$

где n – число ближайших соседей, а d - f - обменное взаимодействие определяется формулой

$$\hat{H}_{df} = -2 \sum_n J_{in}^d \hat{\sigma}_i \hat{S}_n. \quad (2)$$

Здесь $\hat{\sigma}_i$ и \hat{S}_n – спиновые операторы экситонного электрона и $4f$ -электронов ионов Eu^{2+} в n -м узле, J_{in}^d – константы обменного взаимодействия.

Для дырки h и электрона e , локализованных в разных квантовых ямах, перекрытие волновых функций мало, что уменьшает вероятность взаимной аннигиляции. Магнитное поле существенно влияет на время жизни τ_{ex} , энергетический спектр и диффузию экситонов. Учитывая, что время жизни τ_{ex} обратно пропорционально интегралу перекрытия

$$J_n = \left| \int \psi_n(\vec{r}_e, \vec{r}_h, d) d\vec{r} \right|^2, \quad (3)$$

где n – номер уровня перехода, d – толщина промежуточного парамагнитного проводника, было установлено значительно большее его значение для прямых экситонов, чем для межъямных. Отмечено, что для разрешенных электро-дипольных переходов $4f$ - $5d$ характерна большая сила осциллятора. Расчеты ее для Eu^{2+} по формуле

$$f = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha d\nu. \quad (4)$$

В (4) N – число ионов, способных возбуждаться; α – коэффициент поглощения; ν – частота света. Вычисления по формуле (4) дали, действительно, большие значения $f = 0.01 \div 0.03$, а значения силы осциллятора для желтой серии Cu_2O ($n = 2$) равны $f_2 = 2.8 \cdot 10^{-6}$.

На сегодня наиболее перспективными наносистемами являются спиновые сверхрешетки. Особенно среди них следует выделить наноструктуры на основе ферромагнитных полупроводников. Из них если относительно подробно исследованы наносистемы типа EuS-PbS и SmS-EuS, то практически слабо изучены наноструктуры на основе ферромагнитного полупроводника EuO, который по ряду параметров (точка Кюри T_K , расположение $4f^7$ -зоны в промежутке E_g ($E_C - E_V$), а

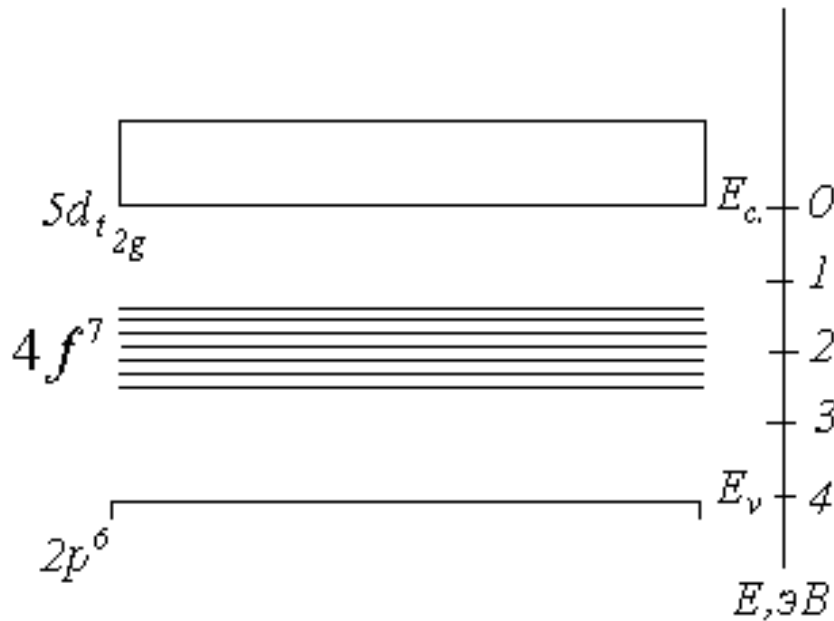


Рис. 3. Схема энергетических уровней в $\bar{\text{EuO}}$

также по энергии связи E_x) выгодно отличается для практического применения.

После публикации работ [8-9] интерес к сверхрешеткам на основе EuO и SrO возрос. При низких температурах $T < T_K$ в нанослоях EuO направление спинов электронов задает молекулярное поле

$$H_{\text{мол}} = -\frac{J_{ie}\bar{S}_e}{\mu_B}, \quad (5)$$

где J_{ie} - обменный интеграл; \bar{S}_e - усредненное значение спина ионов Eu^{2+} , которые являются соседями центрального иона европия Eu^{3+} , μ_B - магнетон Бора. Поле (5) есть результат обменного взаимодействия s - и d -электронов дна зоны проводимости и локализованных $4f^7$ -электронов, образующих $4f^7$ -зону в запрещенной зоне E_g EuO , ширина которой ~ 0.5 эВ (рис. 3).

Зона $4f$ (\uparrow) расположена в зазоре (Γ_{15}) между анионной зоной и $5d$ -зоной проводимости (X_3). Положение $4f$ -зоны чувствительно к величине обменного потенциала. Расположение $4f$ -зоны в верхней половине зазора E_g для EuO приводит к n -типу проводимости в d -зоне.

Кристаллическая структура EuO типа NaCl ($O_h^5 = Fm\bar{3}m$), чисто спиновый момент иона Eu^{2+} ($^8S_{7/2}$) и гейзенберговский характер обменного взаимодействия делают EuO удобным объектом для проверки теории.

Библиографический список

1. Ю П., Кардона М. Основы физики полупроводников. М.: Физматлит, 2002.
2. Давыдов А. С. Теория твердого тела. М.: Наука, 1976.
3. Москаленко С.А. Введение в теорию экситонов большой плотности. Кишнев: Штиинца, 1983.
4. Редкоземельные магнитные полупроводники / под ред. В.П. Жузе. Л.: Наука, 1977.
5. Тимофеев В.Б. Бозе-эйнштейновская конденсация поляритонов в микрорезонаторах. ФТП, 2012, Т. 46, вып. 7.
6. Метфессель З., Маттис Д. Магнитные полупроводники. М.: Мир, 1972.
7. Нокс Р. Теория экситонов. М.: Мир, 1966.
8. Тетерин П.Е. Исследование структурных и функциональных свойств тонкопленочных слоев монохалькогенидов редкоземельных металлов, выращенных методом импульсного лазерного осаждения. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. М., 2013. 20 с.
9. Тетерин П.Е., Аверьянов Д.В. Выращивание гетероэпитаксиальных структур EuO/Si и EuO/SrO/Si методом молекулярно-пучковой эпитаксии, ФТП, 2015. Вып. 1, С. 134-138.

1. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР

СРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ УПАКОВОК КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ДВУХ ХИРАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ

А.А. Геворгян, В.А. Игонин, А.В. Малеев, К.А. Потехин

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
г. Владимир, Россия, armkir777@gmail.com

В работе [1] приведено последовательное описание наиболее типичных вариантов строения молекулярных кристаллов, которое осуществляется с помощью следующих кристаллохимических понятий. *Структурным классом* называют группу симметрии, дополненную перечнем занятых орбит (систем эквивалентных позиций), которые указываются в виде точечных групп, характеризующих симметрию занятых молекулами позиций. Например, $P2_1, Z = 4(1,1)$, $P\bar{1}, Z = 2(\bar{1}, \bar{1})$, $C2/c, Z = 4(2)$, $Pnma, Z = 4(m)$. *Эффективными межмолекулярными контактами* называется контакты молекула-молекула, которые дают наибольший вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия. Посредством эффективных межмолекулярных контактов образуются ансамбли наиболее прочно связанных молекул, называемые *агломератами*. На основе наиболее энергетически значимых контактов формируются *первичные агломераты*, которые в свою очередь могут объединяться в более сложные, но менее прочные образования. Совокупность кристаллических структур, которые относятся к определенному структурному классу и содержат однотипные молекулярные агломераты, одинаково ориентированные по отношению к элементам симметрии, называют *структурным подклассом*.

Цель настоящего доклада состоит в том, чтобы используя данный подход описать и провести качественное сравнение молекулярных упаковок двух кристаллических структур, молекулы которых имеют сходное геометрическое строение. Обе структуры реализованы в одном и том же структурном классе $P2_12_12_1, Z = 4(1)$, но относятся к двум различным структурным подклассам, что отражает принципиальные отличия во взаимном расположении молекул.

В кристаллической структуре (2S)-[(S)-*o*-(1-*n*,*n*-диметиламиноэтил)фенил]бензоина (I), исследованной ранее РСА [2], молекулярный полиэдр Дирихле определяет координационное число 14. Это же координационное число дает и рассчитанная методом атом-атомных потенциалов энергия

межмолекулярного взаимодействия. Геометрический анализ показал, что за счет двух пар контактов, суммарная энергия которых 24,6 ккал/моль, что составляет примерно 41% от всей энергии межмолекулярного взаимодействия, вдоль кристаллографической оси a возникают цепи $P_c 2_{1(X)}, Z = 2(1)$, которые кратко обозначаются $SP(2_1)$ или просто SP (skating pace).

Параллельное наложение этих SP цепей приводит к возникновению молекулярного слоя $P_{l(XY)} 2_1, Z = 2(1)$. Цепи в слоях связанные трансляциями вдоль кристаллографической оси b . В образовании слоев участвуют еще три пары контактов с суммарной энергией межмолекулярного взаимодействия 22,6 ккал/моль, что составляет 38% от всей энергии межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, в образовании этого молекулярного слоя участвуют 5 из семи пар контактов с суммарной энергией 47,2 ккал/моль (79 %). Антипараллельное наложение этих слоев дает кристаллическую структуру в целом. Слои связаны винтовыми осями 2_1 , направленными вдоль b и c . Взаимодействие слоев осуществляется оставшимися двумя парами контактов с суммарной энергией 13,2 ккал/моль (21 %). Проекция кристаллической структуры (I) вдоль кристаллографической оси a представлен на рис. 1. Таким образом, можно утверждать, что кристаллическая структура (I) относится к подклассу структурного класса $P 2_1 2_1 2_1, Z = 4(1)$, схема строения которого

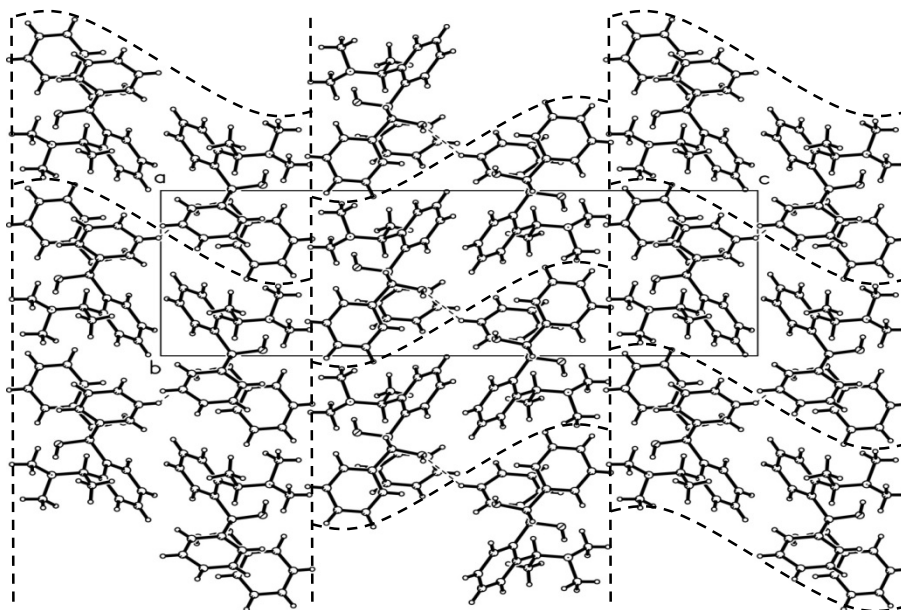
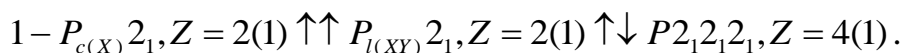


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры (I) вдоль кристаллографической оси a

Молекулярная структура (II) второго хирального лиганда отличается от (I) только тем, что атом кислорода карбонильной группы в первой молекуле заменен на гидроксильную группу во второй. В кристаллической структуре (II) молекулярный полиэдр Дирихле определяет координационное число 12. Геометрический анализ показал, что за счет двух пар контактов (суммарная энергия 17,6 ккал/моль, что составляет 31% от всей энергии межмолекулярного взаимодействия) так же как и в структуре (I) возникает SP цепь $P_c 2_{1(X)}, Z = 2(1)$ вдоль кристаллографической оси a . Каждая из таких цепей образует с соседними антипараллельными цепями четыре симметрически эквивалентных контакта. В образовании контакта цепь-цепь участвуют по три межмолекулярных взаимодействия с суммарной энергией 15,8 ккал/моль (28% от всей энергии межмолекулярного взаимодействия). В результате образуется вся кристаллическая структура (II), которая реализуется, так же как и структура (I), в структурном классе $P2_12_12_1, Z = 4(1)$, но по другой схеме

$$1 - P_{c(X)} 2_1, Z = 2(1) \uparrow \downarrow P2_12_12_1, Z = 4(1).$$

Проекция кристаллической структуры (II) вдоль кристаллографического направления a представлен на рис. 2. Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что кристаллические структуры хиральных лигандов (I) и (II), сходные по строению молекул и реализуемые в одном и том же структурном классе

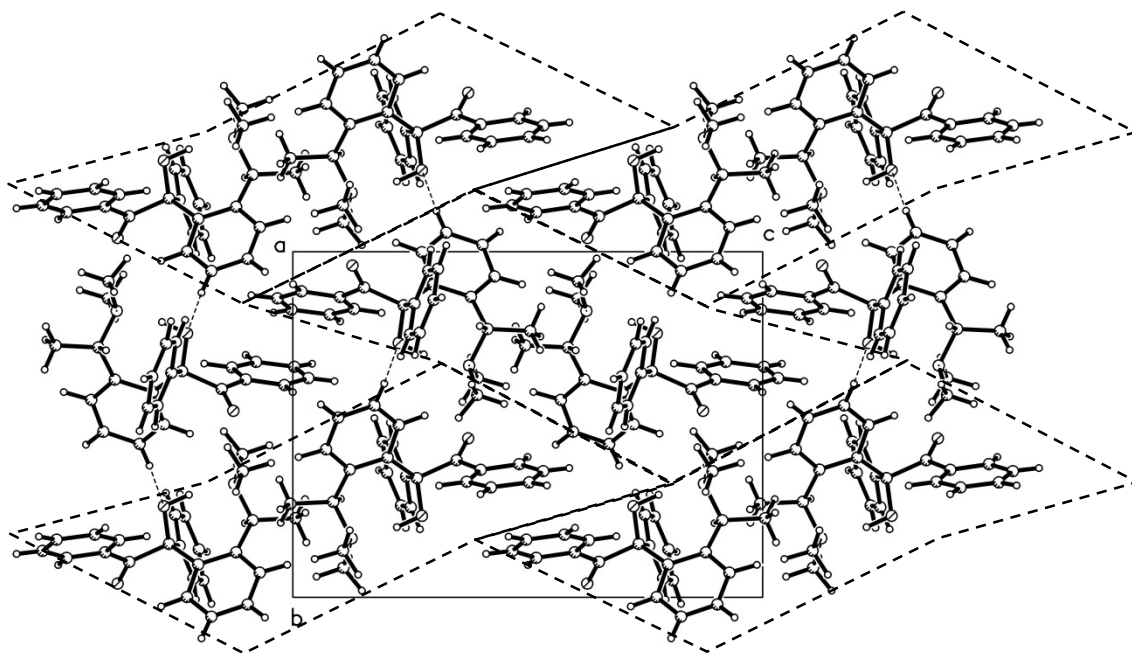


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры (II) вдоль кристаллографического направления a

$P2_12_12_1, Z = 4(1)$, имеют принципиально разные молекулярные упаковки, и относятся к двум самым распространенным подклассам этого структурного класса.

Библиографический список

1. Зоркий П.М., Зоркая О.Н. // Журнал структурной химии. – 1995. – 39, №1. – С. 126 – 153.
2. Демьянович В.М., Шишкина И.Н., Потехин К.А., Зефирова Н.С. // Журнал ДАН. – 1999. – 368, № 1. – С. 59-62.

УГЛОВОЙ ПОГРАНИЧНЫЙ СЛОЙ В СИНГУЛЯРНО ВОЗМУЩЕННЫХ ПАРАБОЛИЧЕСКИХ ЗАДАЧАХ

А.И. Денисов¹, И.В. Денисов²

¹Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики",
г. Москва, Россия

²ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, den_tspu@mail.ru

В прямоугольнике $\Omega = \{(x,t) | 0 < x < 1, 0 < t < T\}$ рассматривается сингулярно возмущенное параболическое уравнение

$$\varepsilon^2 \left(a(x,t) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial u}{\partial t} \right) = F(u, x, t, \varepsilon) \quad (1)$$

с начальным условием

$$u(x, 0, \varepsilon) = \varphi(x), \quad 0 \leq x \leq 1, \quad (2)$$

и краевыми условиями первого рода

$$u(0, t, \varepsilon) = \psi_1(t), \quad u(1, t, \varepsilon) = \psi_2(t), \quad 0 \leq t \leq T. \quad (3)$$

Предполагаются выполненными следующие условия.

Условие I. Функции $a(x,t) > 0$ и $F(u, x, t, \varepsilon)$ являются достаточно гладкими, а функции $\varphi(x)$, $\psi_1(t)$ и $\psi_2(t)$ - непрерывными и согласованными в угловых точках прямоугольника Ω : $\varphi(0) = \psi_1(0)$, $\varphi(1) = \psi_2(0)$.

Условие II. Уравнение $F(u, x, t, 0) = 0$ в замкнутом прямоугольнике $\bar{\Omega}$ имеет решение $u = \bar{u}_0(x, t)$.

Условие III. Производная $F'_u(\bar{u}_0(x, t), x, t, 0) > 0$ в замкнутом прямоугольнике $\bar{\Omega}$.

Условие IV. Начальная задача

$$\frac{d\Pi_0}{d\tau} = -F(\bar{u}_0(x,0) + \Pi_0, x, 0, 0), \quad \Pi_0(x,0) = \varphi(x) - \bar{u}_0(x,0),$$

с параметром $x \in [0,1]$ имеет решение $\Pi_0(x,\tau), \tau \geq 0$, и удовлетворяет условию $\Pi_0(x,\infty) = 0$.

Условие V. Для систем

$$\frac{dz_1}{dy} = z_2, \quad a(k,t) \frac{dz_2}{dy} = F(\bar{u}_0(k,t) + z_1, k, t, 0), \quad k = 1, 2,$$

где t играет роль параметра, прямые $z_1 = \psi_{1+k}(t) - \bar{u}_0(k,t)$ соответственно пересекают сепаратрисы, входящие в точку покоя $(z_1, z_2) = (0,0)$ при $y \rightarrow \infty$.

При сделанных предположениях нельзя гарантировать существование решения задачи (1)-(3). Кроме этого, даже если решение задачи существует, его явное представление, как правило, получить не удастся.

Решение задачи (1)-(3) ищется в виде асимптотического ряда по параметру ε , состоящего из шести частей:

$$u(x,t,\varepsilon) = \bar{u} + \Pi + Q + Q^* + P + P^*. \quad (4)$$

Здесь \bar{u} - регулярная часть асимптотики, Π , Q и Q^* - пограничные функции, играющие роль вблизи сторон прямоугольника Ω соответственно $t=0$, $x=0$ и $x=1$, P и P^* - угловые пограничные функции, играющие роль вблизи вершин прямоугольника Ω соответственно $(0,0)$ и $(1,0)$. Все функции ищутся в виде рядов по степеням ε :

$$u(x,t,\varepsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k \left(\bar{u}_k(x,y) + \Pi_k(x,\tau) + Q_k(\xi,t) + Q^*(\xi_*,t) + P_k(\xi,\tau) + P^*_k(\xi_*,\tau) \right), \quad (5)$$

где $\xi = \frac{x}{\varepsilon}$, $\xi_* = \frac{1-x}{\varepsilon}$, $\tau = \frac{t}{\varepsilon^2}$ - растянутые переменные.

Основные проблемы доставляет угловая часть асимптотики. Например, в окрестности точки $(0,0)$ для определения главного члена $P_0(\xi,\tau)$ угловой части асимптотики в области $\xi > 0, \tau > 0$ получается нелинейная задача

$$a(0,0) \frac{\partial^2 P_0}{\partial \xi^2} - \frac{\partial P_0}{\partial \tau} = F(\bar{u}_0(0,0) + \Pi_0(0,\tau) + Q_0(\xi,0) + P_0(\xi,\tau), 0, 0, 0) - \quad (6a)$$

$$-F(\bar{u}_0(0,0) + \Pi_0(0,\tau), 0, 0, 0) - F(\bar{u}_0(0,0) + Q_0(\xi,0), 0, 0, 0), \quad (6b)$$

$$P_0(0,\tau) = -\Pi_0(0,\tau), \quad P_0(\xi,0) = -Q_0(\xi,0), \quad P_0(\xi,\tau) \rightarrow 0 \text{ при } \xi + \tau \rightarrow \infty. \quad (6b)$$

Для функций $P_k(\xi,\tau), k \geq 1$, в области $\xi > 0, \tau > 0$ получаются линейные задачи

$$a(0,0) \frac{\partial^2 P_k}{\partial \xi^2} - \frac{\partial P_k}{\partial \tau} = F'_u(\bar{u}_0(0,0) + \Pi_0(0,\tau) + Q_0(\xi,0) + P_0(\xi,\tau), 0,0,0) \cdot P_k + h_k, \quad (7a)$$

$$P_0(0,\tau) = -\Pi_0(0,\tau), \quad P_0(\xi,0) = -Q_0(\xi,0), \quad P_0(\xi,\tau) \rightarrow 0 \text{ при } \xi + \tau \rightarrow \infty, \quad (7b)$$

где неоднородности удовлетворяют экспоненциальным оценкам вида

$$|h_k(\xi,\tau)| \leq c e^{-\kappa(\xi+\tau)}, \quad (8)$$

если подобным оценкам удовлетворяют функции $P_0(\xi,\tau), \dots, P_{k-1}(\xi,\tau)$.
Здесь c и κ - некоторые положительные числа.

Заметим, что коэффициент в задаче (7) в зависимости от функции F и величины $P_0(\xi,\tau)$ может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Таким образом, исследование задачи (1)-(3) предполагает ответа, по крайней мере, на три вопроса.

1) Имеет ли задача (6) решение, удовлетворяющее экспоненциальной оценке убывания вида (8)?

2) Если задача (6) имеет решение, удовлетворяющее экспоненциальной оценке убывания вида (8), то имеют ли задачи (7) решения, удовлетворяющие подобным оценкам?

3) Если задачи (6) и (7) разрешимы, т. е. если ряд (5) может быть построен, то имеет ли задача (1)-(3) решение, для которого этот ряд будет асимптотическим представлением при $\varepsilon \rightarrow \infty$ в замкнутом прямоугольнике $\bar{\Omega}$?

Ответы на поставленные вопросы оказываются положительными при некоторых дополнительных предположениях.

Библиографический список

1. Васильева А.Б., Бутузов В.Ф. Асимптотические методы в теории сингулярных возмущений. М.: Высшая школа, 1990.
2. Denisov I.V. A boundary-value problem for a quasilinear singularly perturbed parabolic equation in a rectangle // Computational Mathematics and Mathematical Physics. 1996. V. 36, No. 10. P. 1367-1380.
3. Denisov I.V. An estimate of the residual term in the asymptotic form of the solution of a boundary-value problem // Computational Mathematics and Mathematical Physics. 1996. V. 36, No. 12. P. 1693-1696.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОДНОМЕРНОГО ГРАФЕНОВОГО ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА С ДЕФЕКТОМ ИНВЕРСИИ

С.В. Елисеева, Д.А. Евсеев, Д.И. Семенцов

Ульяновский государственный университет, г. Ульяновск, Россия,
eliseeva-sv@yandex.ru

Одномерные фотонно-кристаллические структуры (ФКС), созданные на основе различных материалов, последние годы привлекают пристальное внимание исследователей. Наличие в ФКС дефекта (нарушения периодичности) приводит к возникновению в фотонной запрещенной зоне (ФЗЗ) бездефектной структуры узкой полосы пропускания, что может быть использовано для эффективного управления параметрами распространяющегося излучения.

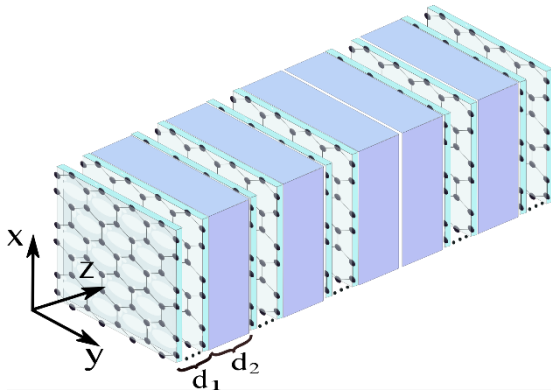


Рис. 1

Известно, что графеновые слои обладают уникальными электронно-оптическими свойствами в широкой полосе частот от СВЧ до оптического диапазона. ФКС с графеновыми слоями могут стать перспективными при создании управляемых устройств терагерцового диапазона [1].

В настоящей работе исследуется ФКС, период которой состоит из двух типов слоев (рис. 1). Материал первого слоя в периоде толщиной d_1 представляет собой мелкослоистую периодическую среду из чередующихся слоев графена и окиси кремния (SiO_2), толщина которых - d_{gr} и d_{SiO_2} . Вторым слоем в периоде толщиной d_2 является чистый кремний (Si). Диэлектрическую проницаемость (ДП) мелкослоистой среды «графен – SiO_2 » можно представить в виде

$$\varepsilon_1(\omega) = \frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2} d_{\text{SiO}_2} + \varepsilon_{gr} d_{gr}}{d_{\text{SiO}_2} + d_{gr}} = \varepsilon_{\text{SiO}_2} + \frac{4\pi i \sigma_{gr}(\omega)}{\omega d_{\text{SiO}_2}}, \quad (1)$$

где учтено, что $d_{gr} \ll d_{\text{SiO}_2}$. Для проводимости графена используем выражение, полученное в работе [2]. С учетом комплексности величины σ_{gr} действительную и мнимую части ДП (1) можно представить в виде $\varepsilon_{ef}(\omega) = \varepsilon'_1(\omega) + i\varepsilon''_1(\omega)$, где

$$\varepsilon_1' = \varepsilon_d - \frac{e^2}{2d_{\text{SiO}_2} \hbar \omega} \left(\frac{16k_b T}{\hbar \omega} \log \left[2 \text{ch} \left(\frac{\mu}{2k_b T} \right) \right] - \log \left[\frac{(\hbar \omega + 2\mu)^2}{(\hbar \omega - 2\mu)^2 + (2k_b T)^2} \right] \right),$$

$$\varepsilon_1'' = \frac{\pi e^2}{d_{\text{SiO}_2} \hbar \omega} H(\hbar \omega - 2\mu).$$

Здесь k_b и \hbar - постоянные Больцмана и Планка, H - функция Хэвисайда, μ - химический потенциал, T - температура. При $\hbar \omega < 2\mu$ затухание волны в графене отсутствует. На рис. 2 представлена зависимость действительной

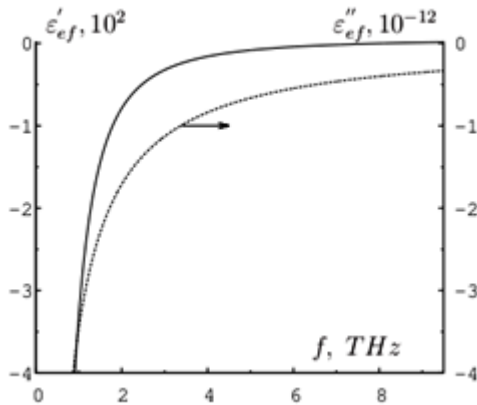


Рис. 2

и мнимой частей ДП эффективной среды *графен* - SiO_2 от частоты при $\mu = 0.2 \text{ eV}$, $T = 300 \text{ K}$, $d_{\text{SiO}_2} = 0.2 \mu\text{m}$, $\varepsilon_{\text{SiO}_2} = 5.07$.

На рис. 3 представлена частотная зависимость энергетического коэффициента прохождения структуры SiO_2/Si (а) и «*графен* - SiO_2/Si » (б) для $d_1 = 2 \mu\text{m}$ и $d_2 = 6 \mu\text{m}$, $\theta = d_1/d_2 = 0.33$,

$T = 300 \text{ K}$, $\mu = 0.2 \text{ eV}$, число периодов $N = 10$, для структуры $(N_1 N_2)^{10}$ при нормальном падении. Расчеты выполнены для параметров: $\varepsilon_{\text{SiO}_2} = 5.07$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{Si}} = 10.9$, $d_1 = 6 \mu\text{m}$, $d_2 = 2 \mu\text{m}$, $d = 0.2 \mu\text{m}$, $n = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $\mu = 0.2 \text{ eV}$. Из представленных зависимостей следует, что наличие графеновых слоев ведет к ФЗЗ в диапазоне от 0 до 2.788 ТГц. При наклонном падении поведение ТМ и ТЕ волн различно, тем не менее, положение ФЗЗ сохраняется. Преимуществом данной структуры является возможность управлять шириной ФЗЗ за счет изменения параметров структуры, числа периодов, величины химпотенциала.

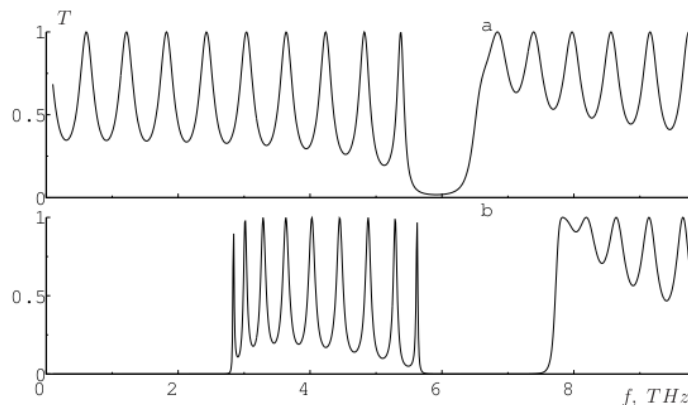


Рис. 3

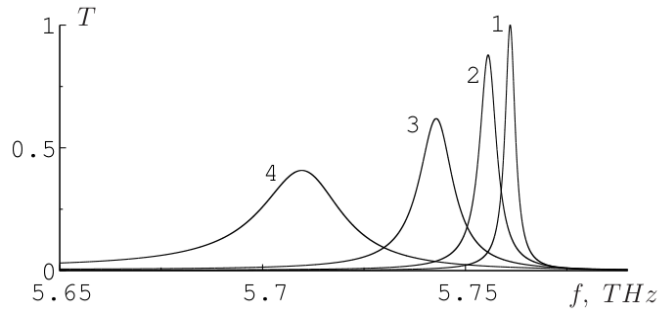


Рис. 4

Одним из важных дефектов ФКС является инверсия -изменение порядка следования слоев в одной из двух частей структуры [3]. Если дефект возникает на границе соседних периодов, то его передаточная матрица $\hat{S} = (\hat{M})^{N_1} (\hat{\bar{M}})^{N_2}$, где исходному периоду отвечает передаточная матрица $\hat{M} = \hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2$, а инвертированному - матрица $\hat{\bar{M}} = \hat{m}_2 \cdot \hat{m}_1$. Матричные элементы передаточных матриц инвертированного и нормального периодов связаны соотношением

$$(\hat{\bar{M}})_{\alpha\beta} = (\hat{M})_{3-\beta, 3-\alpha},$$

где $\alpha, \beta = 1, 2$. Наличие подобного дефекта приводит к появлению в спектрах отражения и пропускания ФКС одной минизоны пропускания в ФЗЗ бездефектного кристалла.

На рис. 4 представлена частотная зависимость коэффициента прохождения структуры $(M)^{10} (\bar{M})^{10}$ на основе периода «графен – SiO₂/Si» для отношения толщин $\theta = 0.2$, $T = 300$ K и $\mu = 0.2$ eV. Из рисунка видно, что при создании дефекта инверсии в ФЗЗ появляется дефектная мода, положением и формой которой можно управлять. Частоты первых двух дефектных мод $f_1 = 1.955$ THz, $f_2 = 5.761$ THz.

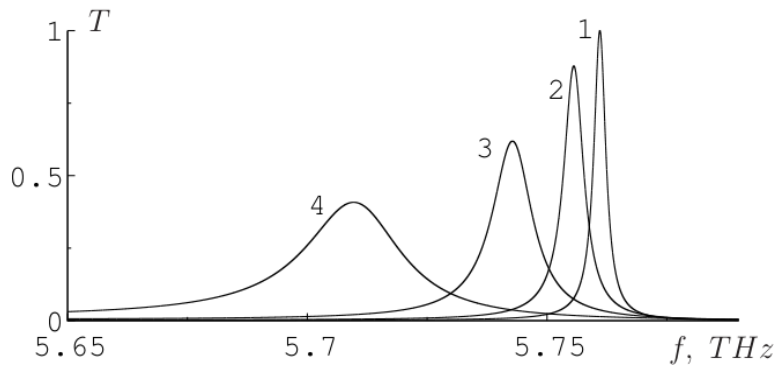


Рис. 5

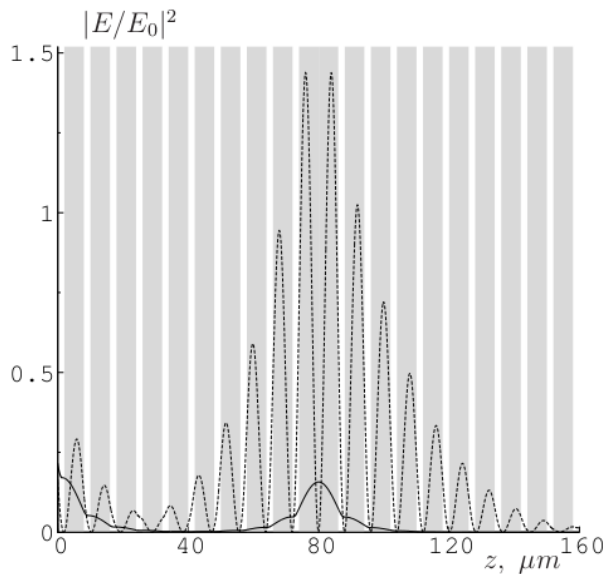


Рис. 6

$(M)^{10}(\bar{M})^8$ совпадают. На рис. 6 представлено распределение плотности энергии волнового поля в ФКС $(M)^{10}(\bar{M})^{10}$ для частоты первой дефектной моды $f_1 = 1.955 \text{ THz}$ (сплошная линия) и второй дефектной моды $f_2 = 5.761 \text{ THz}$ (пунктирная линия), для отношения толщин $\theta = 0.2$, температура $T = 300 \text{ K}$, химический потенциал $\mu = 0.2 \text{ eV}$. Темными полосами показаны диэлектрические слои, белыми - слои эффективной среды.

В докладе будут представлены: результаты исследования оптических свойств рассматриваемой графеновой ФКС при различных углах падения излучения; частотные зависимости энергетических коэффициентов прохождения и отражения ТЕ и ТМ волн для различных значений химического потенциала, температуры, толщин слоев.

Работа выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки РФ в рамках Государственного задания № 3.175.2014К.

Библиографический список

1. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. УФН. 2008. Т. 178. № 7. С. 776.
2. Елисеева С.В., Семенцов Д.И. Опт. и спектроск. 2010, Т. 109. № 5. С. 789.
3. Madani A., Entezar S.R. Phys. B. 2013. V. 431. P. 1–5.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЧАСТОТНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

М.И. Завгородняя, И.В. Лавров

Национальный исследовательский университет "МИЭТ", г. Москва, Россия,
iglavr@mail.ru

Пористый кремний широко применяется в различных областях науки и техники, поэтому важно уметь прогнозировать его физические свойства в зависимости от структурных параметров. В настоящей работе моделируются диэлектрические характеристики пленки из пористого кремния с высоким показателем пористости ($p \geq 0,7$) в переменном электромагнитном поле частотой 10^3 – 10^9 Гц. Кремний считается макропористым, поэтому наноразмерными эффектами можно пренебречь. С другой стороны, при данных частотах длина волны электромагнитного поля намного превышает размер пор и толщину перегородок материала, поэтому частотные диэлектрические свойства материала определяются его эффективной диэлектрической проницаемостью, которая зависит от геометрической структуры материала, от диэлектрических свойств кристаллического кремния и его объемной доли.

В данном случае структура материала считается двумерной квазипериодической с элементарной ячейкой в форме прямоугольного параллелепипеда размером $b_1 \times b_2 \times H$, внутри которой имеется отверстие (пора) размером $a_1 \times a_2 \times H$, где H – толщина пленки пористого кремния. Квазипериодичность означает, что размеры ячейки и поры в первых двух измерениях могут немного варьироваться, т.е. величины b_1, b_2, a_1, a_2 являются случайными с малым отклонением от некоторых средних значений.

Для нахождения эффективной диэлектрической проницаемости пористого кремния используется модель матричного композита с двумя видами включений случайной формы, причем в силу высокого показателя пористости материала матрицей считается воздух, заполняющий поры, а стенки из кристаллического кремния считаются включениями, параллельные стенки относятся к одному виду включений; реальная форма стенок заменяется на эллипсоидальную с соответствующими размерами полуосей. Обобщая приближение Максвелла-Гарнетта для данной модели, имеем формулу для вычисления тензора ϵ_e эффективной диэлектрической проницаемости пористого материала [1]

$$\epsilon_e = \left[\left(1 - \sum_{p=1}^2 d_p \right) \epsilon_m \mathbf{I} + \sum_{p=1}^2 d_p \langle \mathbf{\kappa}^p \rangle \right] \cdot \left[\left(1 - \sum_{p=1}^2 d_p \right) \mathbf{I} + \sum_{p=1}^2 d_p \langle \mathbf{\lambda}^p \rangle \right]^{-1}, \quad (1)$$

где d_p , $p=1,2$ – объемная доля p -го вида включений, ε_m – диэлектрическая проницаемость матрицы, \mathbf{I} – единичный тензор 2-го ранга; λ^p , κ^p – тензоры, связанные с конкретным включением p -го вида:

$$\lambda^p = (\mathbf{I} + (\varepsilon_m)^{-1} \mathbf{L}^p (\boldsymbol{\varepsilon}^p - \varepsilon_m \mathbf{I}))^{-1}, \quad \kappa^p = \boldsymbol{\varepsilon}^p \lambda^p, \quad p=1,2, \quad (2)$$

\mathbf{L}^p , $\boldsymbol{\varepsilon}^p$ – тензоры геометрических факторов и диэлектрической проницаемости включения p -го вида. Усреднение в (1) производится по формам включений. Форма эллипсоидального включения задается отношением его полуосей $l_1:l_2:l_3$. Направления первых двух полуосей лежат в плоскости пленки пористого кремния параллельно стенкам, третья полуось перпендикулярна плоскости пленки. Размер полуоси l_3 считается фиксированным и одинаковым для обоих видов включений, размеры полуосей l_1 , l_2 считаются случайными, их средние значения для p -го вида включений равны l_{10}^p и l_{20}^p . Форму включений p -го вида можно задать случайным вектором, компоненты которого – относительные отклонения e_1^p, e_2^p полуосей l_1^p , l_2^p от их средних: $e_j^p = (l_j^p - l_{j0}^p) / l_{j0}^p$, $j, p=1,2$; также предполагается, что e_1^p, e_2^p независимы.

Для усреднения по форме в настоящей работе применяется метод [2], при котором непрерывное распределение величин e_1^p, e_2^p аппроксимируется дискретным: квадрат $-1 < e_1^p, e_2^p < 1$ разбивается на $(2n+1)^2$ ячеек с заданием каждой ячейке относительной доли включений с отклонениями полуосей, лежащими внутри данной ячейки; при этом, если ячейка (k_1, k_2) содержит относительную долю d_{k_1, k_2}^p включений p -го вида, принимается, что все они имеют относительные отклонения, равные координатам центра ячейки, т.е.

$$e_1^p = 2k_1 / (2n+1), \quad e_2^p = 2k_2 / (2n+1), \quad -n \leq k_1, k_2 \leq n, \quad (3)$$

условие нормировки долей включений: $\sum_{k_1=-n}^n \sum_{k_2=-n}^n d_{k_1, k_2}^p = 1$, $p=1,2$. Пусть

κ_{k_1, k_2}^p , λ_{k_1, k_2}^p – тензоры λ^p , κ^p включений с относительными отклонениями полуосей (3), тогда формула для вычисления тензора $\boldsymbol{\varepsilon}_e$ пористого кремния примет вид:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_e = \left[\left(1 - \sum_{p=1}^2 d_p \right) \varepsilon_m \mathbf{I} + \sum_{p=1}^2 d_p \sum_{k_1=-n}^n \sum_{k_2=-n}^n d_{k_1, k_2}^p \kappa_{k_1, k_2}^p \right] \times \left[\left(1 - \sum_{p=1}^2 d_p \right) \mathbf{I} + \sum_{p=1}^2 d_p \sum_{k_1=-n}^n \sum_{k_2=-n}^n d_{k_1, k_2}^p \lambda_{k_1, k_2}^p \right]^{-1}. \quad (4)$$

По формуле (4) вычислялись частотные диэлектрические характеристики модели пористого кремния при частотах $10^3 - 10^9$ Гц. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости кристаллического кремния имеет вид $\epsilon(\omega) = \epsilon_s + i4\pi\sigma_s/\omega$, где $\epsilon_s = 11,7$ и $\sigma_s = 0,435 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ – статические диэлектрическая проницаемость и проводимость кремния.

Приведенные на рис. 1 частотные зависимости показывают анизотропию свойств в плоскости пленки при $b_1 \neq b_2$, причем компонента диэлектрической проницаемости, соответствующая направлению большего из размеров ячейки, имеет большие значения действительной и мнимой частей. Зависимости мнимых частей имеют максимумы, величина которых и частотное положение зависят от отношения $b_1 : b_2$. Характеристики действительной и мнимой части компоненты ϵ_{33} (перпендикулярной плоскости пленки) имеют значения, намного превышающие значения соответствующих частей компонент ϵ_{11} и ϵ_{22} .

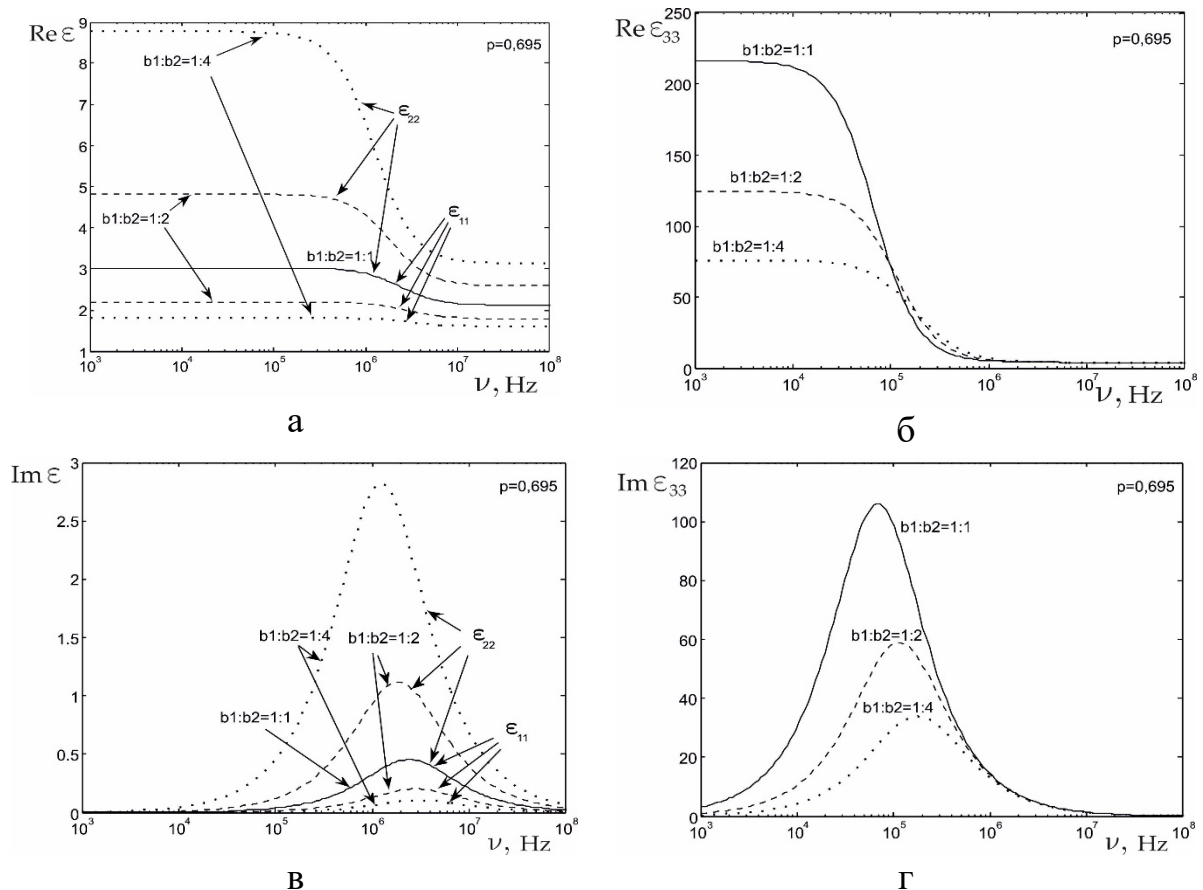


Рис. 1. Частотные зависимости действительных (а, б) и мнимых (в, г) частей компонент тензора ϵ_e для моделей пористого кремния при различных отношениях $b_1 : b_2$; пористость $p=0,695$; разброс в формах ячеек отсутствует

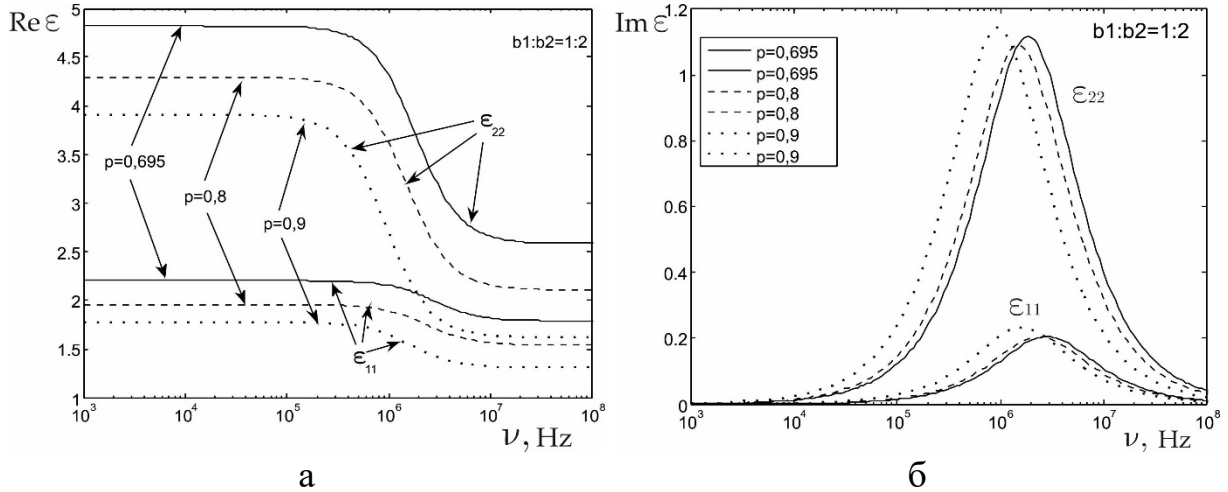


Рис. 2. Частотные зависимости действительных (а) и мнимых (б) частей компонент ϵ_{11} и ϵ_{22} тензора ϵ_e для модели пористого кремния при различных показателях пористости. Разброс в формах ячеек отсутствует

При увеличении пористости материала максимумы мнимых частей компонент $\epsilon_{11}, \epsilon_{22}$ практически не уменьшаются по величине, только сдвигаются в частотной области (рис. 2б), но соответствующие им действительные части (рис. 2а) и обе части компоненты ϵ_{33} (не приведены) уменьшаются заметно.

Разброс по формам включений (рис. 3) приводит к увеличению значений на всех зависимостях, при этом также происходит сдвиг частотных положений максимумов мнимых частей компонент действительной проницаемости.

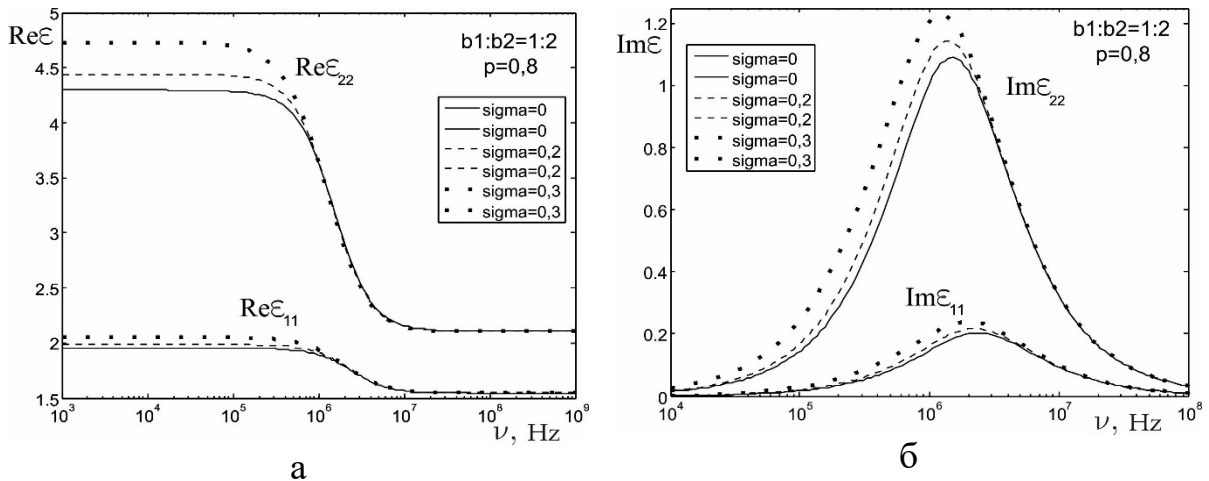


Рис. 3. Частотные зависимости действительных (а), мнимых (б) частей компонент ϵ_{11} и ϵ_{22} тензора ϵ_e для модели пористого кремния при различных разбросах в формах ячеек ($\sigma = \sigma(e_1^p) = \sigma(e_2^p)$, $p = 1,2$)

Предложенные в работе модель пористого кремния и метод вычисления его эффективных диэлектрических характеристик могут быть использованы при создании материалов с желаемыми физическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 13-08-00672-а, № 14-08-00654-а).

Библиографический список

1. Лавров И. Диэлектрические и проводящие свойства неоднородных сред с текстурой. – Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2011. 168 с.
2. Завгородняя М.И., Лавров И.В. Моделирование диэлектрических свойств текстурированных композитов со случайной формой включений // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2012. Т. 12. № 2. С. 13-16.
3. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

ДИНАМИКА ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ТИПА SmC*

А.А. Кудрейко¹, Д.Н. Мигранова², Н.Г. Мигранов²

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия,
akudreyko@rusoil.net

²Башкирский государственный педагогический университет, г. Уфа, Россия,
danakiprida@yandex.ru, ufangm@yahoo.co.uk

Времена отклика жидкокристаллических дисплеев на изменение внешних электрических полей на основе нематических жидких кристаллов имеют порядок 10^{-3} с, поэтому они уступают в скоростях переключений, например, плазменным дисплейным панелям или органическим светодиодам. При достижении времени отклика жидкокристаллической ячейки менее 1 миллисекунды, что соответствует частоте 240 Гц (т.е. 3×240 Гц для каждого подкадра); низкого энергопотребления; высокого разрешения и расширенной цветовой гаммой, можно считать, что ячейка применима в системе с последовательной передачей цветных полей (field-sequential color – FSC).

Отклик нематических жидких кристаллов (ЖК) на внешнее поле, условия создания оптического самокомпенсированного двулучепреломления, особенности деформации нематического ЖК не соответствует требованиям системы FSC. С другой стороны, интересна для исследования голубая фаза холестерических жидких кристаллов. Однако у этого ЖК узкий диапазон рабочих температур, высокое энергопотребление, и он обладает свойством гистерезиса при электрооптическом отклике [Chigrinov 2009]. В настоящее время голубая фаза ЖК является интересным объектом исследования в физике жидких кристаллов.

Как оказалось, быстро переключаемые сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы являются перспективными материалами для создания жидкокристаллических дисплеев нового поколения и оборудования для волоконной оптики. В процессе изучения этих мезофаз было обнаружено несколько проблем, которые препятствуют их быстрому внедрению в промышленность. Во-первых, для подавления хиральности (закрученности) молекул внутри образца необходимо изготовить тонкую (толщиной порядка 1-5 мкм) ячейку, что является технологически сложным процессом. Вторая проблема состоит в чувствительности таких дисплеев к незначительным механическим воздействиям (напр., тряска или удар) вследствие неустойчивости энергии сцепления молекул мезофазы с подложками, между которыми располагается сегнетоэлектрический жидкий кристалл (СЖК). Существуют сложности, связанные с точной передачей полутонов.

Необходимость детального изучения указанных побочных процессов, которые вытекают из самой структуры рассматриваемых анизотропных объектов, требует всестороннего исследования физики явлений и поведения таких систем во внешних полях. Привлекательность таких исследований состоит в возможности компенсировать возникающие в этих средах нежелательные эффекты слабыми управляемыми электрическими и магнитными полями. Микросекундные отклики на внешние воздействия, практически 180° угол обзора на полусфере, отсутствие торможения и удвоения изображений только усиливают интерес исследователей в последнее десятилетие.

Можно заключить, что изучение СЖК типа смектик С* (SmC*) сводит воедино несколько актуальных в настоящее время направлений исследований в физике конденсированного состояния [Lagerwall 2006, Dol2014, MNG2015]. Среди них следует отметить необходимость развития технологий по созданию для практических нужд сверхтонких пленок из органических анизотропных материалов толщиной порядка молекулярных размеров с макроскопическими продольными размерами.

Благодаря спонтанной поляризации в SmC^* , времена переключений (перестроения молекул СЖК) под действием электрического поля удалось довести до $\cong 10^{-6}$ с. Изучение диэлектрических свойств тонкой сегнетоэлектрической пленки в переменном электрическом поле, прежде всего, предполагает детальное описание азимутального движения директора.

Модель поведения СЖК с жестким сцеплением молекул с подложками в переменном электрическом поле была ранее предложена в работе [Jeżewski 2013]. Однако полученное решение – зависимость азимутального угла φ от времени справедлива для достаточно тонкого слоя СЖК вблизи границ измерительной ячейки при слабом управляющем электрическом поле.

В настоящей работе предлагаются новые теоретические подходы, учитывающие воздействие сильного переменного электрического поля на поверхностно-стабилизированный СЖК (SSFLC - surface-stabilized ferroelectric liquid crystal), когда геликоидальность в расположении молекул внутри слоя подавляется граничными условиями. Для анализа нелинейных эффектов при азимутальной перестройке молекул, без потери общности, мы рассматриваем задачу в одноконстантном приближении. Полученное решение динамического уравнения показывает поведение директора вблизи границы измерительной ячейки. Далее, мы приводим результаты численного решения динамического уравнения, описывающего модель для однослойного приближения SmC^* , ограниченного структурированными подложками. Переменное электрическое поле, приложенное к СЖК, приводит к образованию нетривиальных структур, которые являются периодическими во времени.

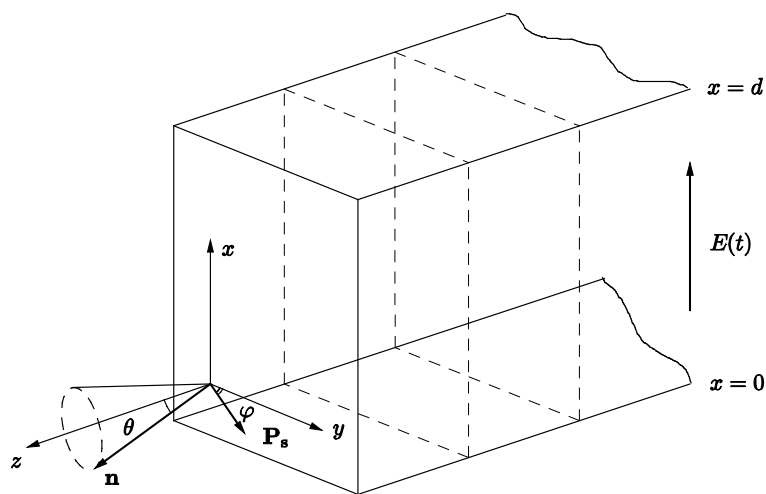


Рис. 1. Геометрия ячейки и ориентация директора \mathbf{n} в смектических слоях (пунктирные линии); параллельные слои СЖК перпендикулярны ограничивающим подложкам: $x = 0$ и $x = d$; вектор спонтанной поляризации \mathbf{P}_s принадлежит плоскости xy

Рассмотрим пленку SmC^* толщиной d , помещенную между двумя параллельными прозрачными стеклянными пластинами, покрытых изнутри оксидом индия-олова, к которым прикладывается переменное напряжение с частотой f и амплитудой U_0 . Электрическое поле направлено вдоль оси x и записывается в виде: $E(t) = E_0 \cos \omega t$, где $E_0 = U_0/d$ и $\omega = 2\pi f$ (см. рис. 1). Поскольку в рассматриваемой модели учитывается жесткое сцепление молекул SmC^* с ограничивающими его подложками, поверхностными эффектами, связанными с проворотами молекул можно пренебречь. В геометрии, представленной на рис. 1, динамическое уравнение азимутального движения директора в направлении оси x (одномерная задача) имеет вид [Lagerwall 2006]:

$$K \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \gamma \frac{\partial \varphi}{\partial t} = P_s E_0 \cos \omega t \sin \varphi - \varepsilon_0 \varepsilon_a E_0^2 \cos^2 \omega t \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi, \quad (1)$$

где $\varphi = \varphi(x, t)$ – азимутальный угол, имеющий пространственно-временную зависимость (Рисунок 1), γ – динамическая вязкость СЖК, P_s – спонтанная поляризация и K – усредненная упругая постоянная Франка. Для выполнения численных расчетов, обезразмерим уравнение (1). Введем безразмерные переменные $\tilde{x} = x/d$, $\tilde{t} = t\omega$ и безразмерные параметры c_1, c_2, c_3 . Тогда уравнение (1) примет вид:

$$\frac{c_1}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \tilde{x}^2} - \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{t}} = c_2 \cos \tilde{t} \sin \varphi - c_3 \cos^2 \tilde{t} \sin 2\varphi, \quad (2)$$

где $c_1 = \frac{2K}{\gamma \omega d^2}$, $c_2 = \frac{P_s U_0}{\gamma \omega d}$, $c_3 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a U_0^2 \sin^2 \theta}{2\gamma \omega d^2}$.

Поскольку динамические процессы будут происходить внутри ячейки на расстояниях меньшей единицы (в безразмерных величинах), то решение уравнения (2) при $\tilde{x} \ll 1$ представим в виде:

$$\varphi(\tilde{x}, \tilde{t}) = a_0(\tilde{t}) + a_1(\tilde{t})\tilde{x} + a_2(\tilde{t})\tilde{x}^2, \quad (3)$$

где коэффициенты a_i , ($i = 0, 1, 2$) предстоит найти. Учитывая малость \tilde{x} , разложим функцию $\sin \varphi$:

$$\sin \varphi \approx \sin a_0 + a_1 \tilde{x} \cos a_0 + \left(-\frac{a_1^2}{2} \sin a_0 + a_2 \cos a_0 \right) \tilde{x}^2.$$

Если использовать типичные значения СЖК при 30°C , тогда $P_s = 2.9 \cdot 10^{-4}$ Кл·м⁻², $\gamma = 0.05$ Па·с, $K = 5 \cdot 10^{-12}$ Н, $\varepsilon_a = 2.5$ при управляющих параметрах толщины, прикладываемой частоты и напряжения $d = 2$ мкм, $\omega = 2\pi \cdot 500$ рад·с⁻¹, $U_0 = 40$ В и $\tilde{x} \neq 0$, то легко найти неизвестные коэффициенты $a_i(\tilde{t})$, $i = 0, 1, 2$ как функции обезразмеренного времени [Jeżewski 2013]. Выберем начальные условия следующим образом: $a_0(0) = -0.01$, $a_1(0) = 0.3$, $a_2(0) = 0.03$.

Из рисунка 2 видно, что функции $a_i(\tilde{t})$ описываются сложными кривыми, которые представлены в ограниченном подпространстве и отражают несинхронизированное поведение коэффициентов со временем.

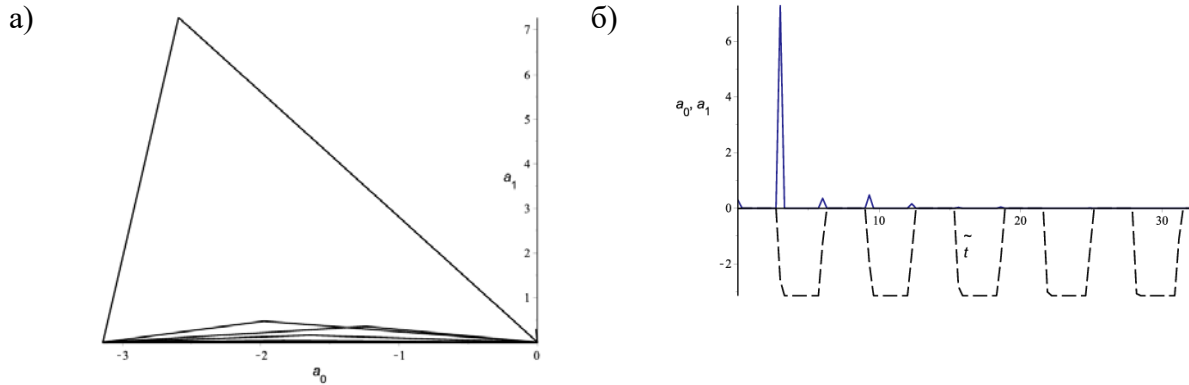


Рис. 2. а) Фазовые зависимости коэффициентов a_0, a_1 ; б) зависимости a_0, a_1 от \tilde{t} (a_0 – пунктирная кривая, a_1 – сплошная кривая)

Зависимость $a_2(\tilde{t})$ в масштабе графиков рисунка 2 не приводится. С помощью полученных графиков, из уравнения (3) можно оценить значения азимутального угла в любой момент времени (рис. 3).

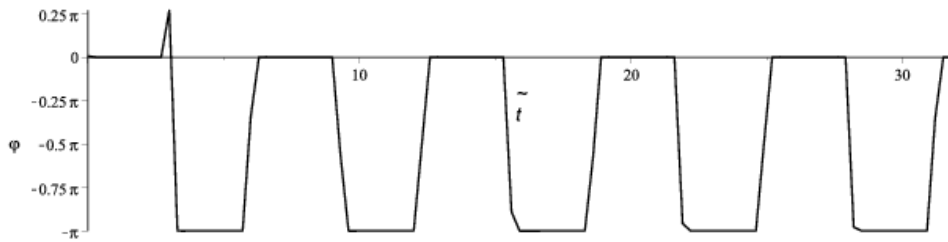


Рис. 3. Зависимость азимутального угла директора \mathbf{n} от \tilde{t} при $\tilde{x} = 0.1$

Теперь зададимся целью рассмотреть монослой SmC^* , заключенный между структурированными подложками, имеющими длину L (в безразмерных единицах). Тогда приведенное выше динамическое уравнение азимутального движения директора $\varphi(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ переписется в виде [Lagerwall 2006]:

$$\Delta\varphi = \frac{d^2}{K} \left(P_s E_0 \cos \tilde{t} \sin \varphi - \frac{\varepsilon_a \varepsilon_0 E_0^2}{2} \sin^2 \theta \cos^2 \tilde{t} \sin 2\varphi + \gamma \omega \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{t}} \right), \quad (4)$$

здесь $y = \tilde{y}d$, $0 \leq \tilde{y} \leq L$. Структурированные периодические граничные условия на подложках смектической ячейки зададим с помощью функции Хевисайда следующим образом:

$$\begin{aligned} \varphi(0, \tilde{y}) &= \pi H(\sin \pi \tilde{y}) - \frac{\pi}{2}, & \varphi(\tilde{x}, 0) &= \frac{\pi}{2}, \\ \varphi(1, \tilde{y}) &= \pi H\left(\sin \frac{3\pi}{4} \tilde{y}\right) - \frac{\pi}{2}, & \varphi(\tilde{x}, L) &= \frac{\pi}{2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Поскольку функция Хевисайда не определена в точке 0, то мы ее доопределим, приняв $H(0) = 1$. Включение переменного электрического поля частотой $f = 400$ Гц, направленного перпендикулярно подложкам, приводит к возникновению осциллирующих, пространственно-локализованных динамических солитонов (бризеров) [Braun2008]. Формирование и динамика таких солитонных образований вполне укладываются в рамки модели Френкеля-Конторовой, согласно которой появление солитонов определяется взаимодействием несоизмеримых последовательностей – так называемых "атомных" цепочек.

Решение уравнения (4) с граничными условиями (5) получено с помощью системы компьютерной алгебры с точностью 10^{-4} путем наложения треугольной сетки на область решения (Рисунок 4а). При значении $\tilde{t} \cong 5.1$, солитонные структуры начинают распадаться, а при $\tilde{t} \cong 5.45$ значение азимутального угла $\varphi(0.5, \tilde{y}) \cong 0$. Дальнейшее развитие наблюдаемой солитонной картины при продолжающемся воздействии

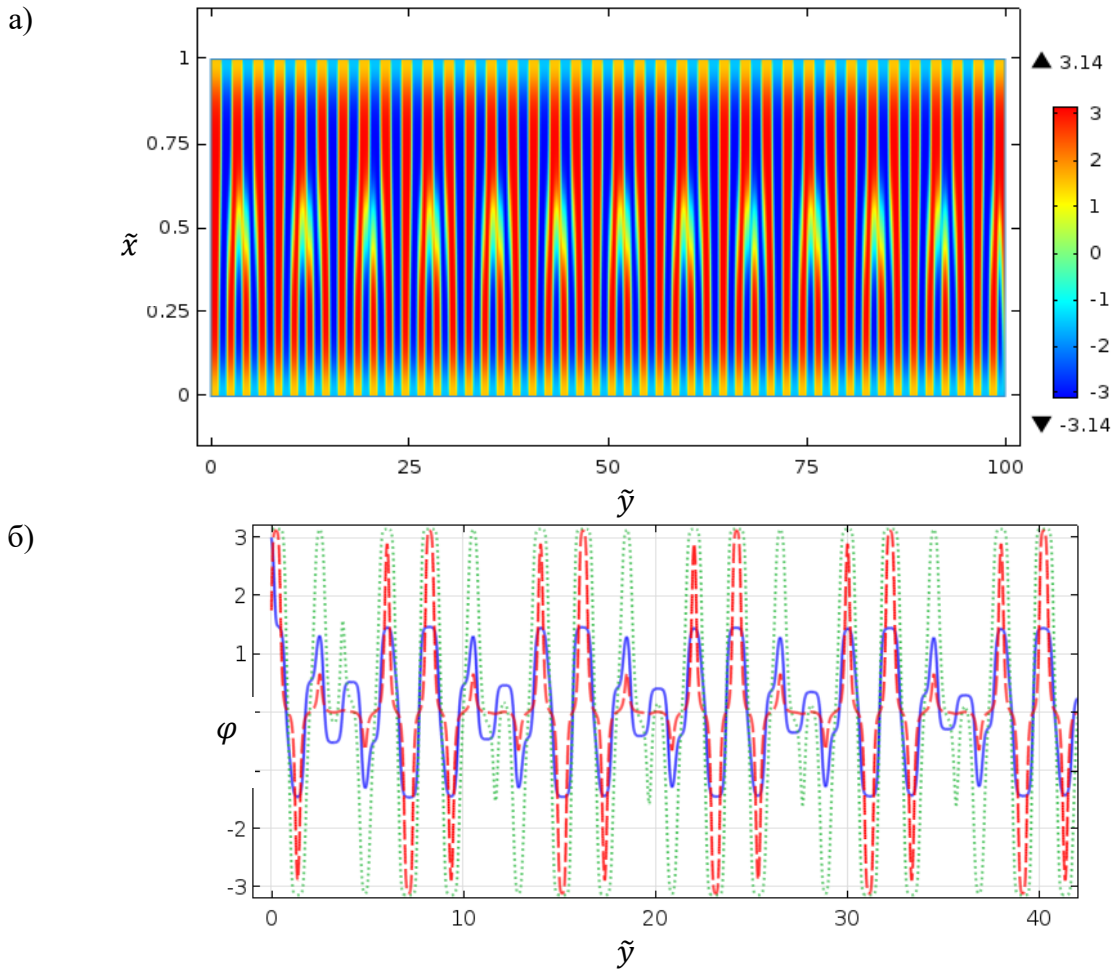


Рис. 4. Численное решение уравнения (4) с граничными условиями (5): а) при $\tilde{t} = 4.9$; б) фрагмент решения (4) в середине слоя СЖК ($\tilde{x} = 0.5$) при $\tilde{t} = 2.2$ (сплошная кривая), 4.9 (точечная кривая) и 5.2 (пунктирная кривая)

электрического поля $E(t)$ приводит к периодическому во времени появлению таких же самоорганизующихся макронеоднородностей (Рисунок 4б – двумерный срез возникающих структур). Эти структуры образуются в результате фрустрации и взаимодействия спонтанной поляризации с электрическим полем.

Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы стали в последнее время перспективными функциональными материалами для создания новых систем отображения информации и фотонных кристаллов. Кроме того, в СЖК обнаружено многообразие структур, хорошо описываемых в рамках моделей, основанных на континуальной теории. Указанное обстоятельство вселяет надежду, что появление новых теоретических и экспериментальных исследований межслоевого упорядочивания в СЖК, напрямую связанных с определенно задаваемым структурированием граничных условий поможет продвинуться в создании жидкокристаллических дисплеев нового типа с улучшенными характеристиками и очень малыми временами переключений.

Работа А.А. Кудрейко и Н.Г. Мигранова выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 16-32-00043 мол_а и №14-02-97026) в рамках исследования принципов организации кооперативных явлений в открытых анизотропных системах – нелинейных бездиссипативных структур в надпороговом режиме, представленных в виде пространственно-временных периодических образований вне конвективных потоков в тонких ориентированных слоях при различных граничных условиях.

Библиографический список

1. Lagerwall J.P.F., Giesselmann F. Current Topics in Smectic Liquid Crystal Research // ChemPhysChem. 2006. Т. 7. С. 20-45.
2. Pasechnik S.V., Chigrinov V.G., Shmeliova D.V. Liquid Crystals. Viscous and Elastic Properties. Wiley-VCH. 2009. 424 p.
3. Jeżewski W., Śilwa I., Kuczyński W. Strongly nonlinear dynamics of ferroelectric liquid crystals // Eur. Phys. J. E. 2013. Т. 36:2.
4. Miganov N.G., Kudreyko A.A. Helix unwinding in ferroelectric liquid crystals induced by tilted electric field // Chin. Phys. B. 2015. Т. 24(7). 076101.
5. Долганов П.В. Трансформация структуры смектических жидких кристаллов, связанная с фрустрацией и поверхностью сверхтонких пленок // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 100(1). С. 64-75.
6. Lagerwall S.T. Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals. Wiley-VCH. 1999. 427 с.
7. Браун О.М., Кившарь Ю.С. Модель Френкеля-Конторовой. Концепции, методы, приложения. М.: Физматлит, 2008, 536 с.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР СИЛИЦИДОВ НИКЕЛЯ

Н.А. Макрушин¹, А.И. Ермаков¹, А.И. Дульнев², В.Л. Гартман²

¹Новомосковский институт РХТУ имени Д.И. Менделеева,
г. Новомосковск Тульской области, Россия, nmakrushin@gmail.com

²ООО "НИАП - КАТАЛИЗАТОР", г. Новомосковск Тульской области, Россия,
adulnev@niap-kt.ru

Получение водородсодержащих газов в промышленности преимущественно осуществляется при помощи каталитического процесса конверсии природного газа. Наибольшей каталитической активностью в этом процессе обладает никелевый катализатор, содержание Ni в котором колеблется от 3 до 40 % мас. В качестве носителей применяют α -Al₂O₃ (корунд) или другие термически устойчивые материалы.

В представленной работе рассматривается ситуация с потерей активности, сложившаяся при эксплуатации катализаторов конверсии природного газа НИАП-03-01 и НИАП-03-01Б в цехе "Метанол" ОАО "Гродно Азот" [1].

Одной из причин дезактивации никельсодержащих катализаторов является отравление их ядами, к которым относятся и соединения кремния. В рассматриваемой ситуации наблюдается наличие кремния как на поверхности гранул катализатора, так и в других объектах системы: отложения на внешней стороне реакционных труб трубчатой печи и на поверхности среднетемпературного катализатора конверсии монооксида углерода. При этом известно, что никель обнаруживает склонность к образованию соединений с различными элементами. В частности, никель взаимодействует с кремнием с образованием силицидов [2]. Следовательно, наличие в рассматриваемой системе соединений кремния может явиться основой для получения на поверхности гранул катализатора инконгруентно плавящихся в интервале температур 1000–1290°C соединений Ni_xSi_y, которые способны образовывать наноразмерные комплексы, оказывающие, в итоге, существенное влияние на активность катализатора.

Поведение плава силицидов может быть полностью описано только при наличии ряда экспериментальных данных и энергетических характеристик газообразных силицидов, т.е. энергии, требуемой для разрыва молекулы на отдельные атомы, в частности никеля и кремния, что позволило бы произвести различные термодинамические расчеты наиболее вероятно протекающих процессов [1].

С целью получения необходимой информации для проведения подобных расчетов в работе проведено квантово-химическое

моделирование простейших структур силицидов никеля Ni_xSi_y как на основе метода Хартри-Фока, так и в рамках теории функционала плотности.

Проведенные расчеты подтверждают тот факт, что при увеличении количества атомов кремния в силицидах наблюдается переход от одномерных к двумерным и трехмерным образованиям из атомов кремния. Низшие силициды имеют металлические структуры, при этом атомы кремния изолированы [2]. Конфигурации и электронная структура кластеров Si_xNi ($x = 1-14$), рассчитанные в рамках теории функционала плотности показывают, что атом Ni предпочитает занимать место на поверхности при $n < 9$, а для кластеров с $x \geq 9$ атом Ni начинает инкапсулироваться в ячейке [3]. Кроме того, для кластеров состава Si_xNi установлено, что кластер $Si_{12}Ni$ является наиболее стабильной структурой. Наличие в системе атома Ni повышает стабильность кластеров кремния.

Полученные результаты подтверждают возможность образования на поверхности гранул никелевого катализатора силицидов состава Ni_xSi_y , способных оказывать влияние на его активность.

Библиографический список

1. Ещенко Л.С., Гаврилюк А.Н. О причинах дезактивации никелевого катализатора конверсии метана в процессе его эксплуатации // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. 2014. № 3. С. 10-13.
2. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия М.: Московский университет, 1986. 264 с.
3. Jing Wang, Qing-Min Ma, Zun Xie, Ying Liu, You-Cheng Li. From Si_nNi to $Ni@Si_n$: An investigation of configurations and electronic structure // Physical Review B 76. 2007. 035406. P 1-7.

КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КЛАСТЕРНЫХ СИСТЕМ И НАНОЧАСТИЦ

Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко,
В.Г. Мельников, Е.Н. Черкасов, О.А. Манжос

Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Россия,
melnikovga@mail.ru, inmkstu@bk.ru

Введение. Квазикристаллы представляют собой большой класс упорядоченных веществ, занимающих промежуточное положение между классическими кристаллами и аморфными веществами. Первый квазикристалл был обнаружен Шехтманом, Блех, Гратна и Кан в 1984 г.

при быстром охлаждении расплава $Al_{86}Mn_{14}$ (в 2011 году Нобелевская премия по химии присуждена профессору Дэну Шехтману за открытие квазикристаллов) [1]. К настоящему времени обнаружено более ста систем на основе алюминия, галлия, меди, кадмия, никеля, титана, тантала и других элементов, в которых образуются квазикристаллы [2]. Общими свойствами различных квазикристаллов являются: наличие дальнего порядка некристаллического типа – острые брэгговские пики при наличии оси симметрии пятого, восьмого, десятого или двенадцатого порядков, несовместимых с периодическим упорядочением; интенсивность дифракционных пятен не уменьшалась с расстоянием от центра дифракционной картины, как в случае классических кристаллов; расстояния между дифракционными рефlekсами связаны степенями золотого сечения; описание дифракционной картины потребовало шести индексов вместо трех индексов Миллера для упорядоченного кристалла [1–3].

Большинство существующих теорий строения квазикристаллов опираются на идеи кластерного подхода построения аperiодических разбиений и технику проецирования из пространств высшей размерности на иррациональную гиперплоскость. В рамках кластерного подхода [4, 5] утверждается, что квазикристаллы являются агрегатами кластеров. Их структура не может быть представлена как упаковка идентичных элементарных ячеек. Они являют собой уникальный способ упаковки взаимно перекрывающихся кластеров, что позволяет реализовать наиболее стабильные, энергетически предпочтительные локальные атомные конфигурации. Причиной дальнего порядка и особых свойств являются существенно локализованные флуктуации, называемые фазонами [4–6].

Например, в разбиении Пенроуза можно выделить два типа кластеров из трех ромбов, по форме напоминающих проекции куба. Это либо кластер из двух широких и одного узкого ромба, либо вытянутый кластер из одного широкого и двух узких ромбов. Любой ромб всегда входит в состав либо одного, либо двух взаимно перекрывающихся кластеров указанных типов [6].

Кластерная модель квазикристаллического состояния

Основой модели остова структуры квазикристаллических объектов будем считать двухфрагментальную модель, основанную на квазипериодическом покрытии пространства двумя элементарными структурными единицами. В рамках модели паркета Пенроуза такими элементами являются тонкий и толстый ромбы с равными сторонами a , в вершинах которых находятся атомы вещества. Тонкий ромб имеет острый

угол $\frac{\pi}{5} = 36^\circ$ и тупой $\frac{4\pi}{5} = 144^\circ$, четыре атома, находящиеся в вершинах

тонкого ромба формируют два димера. Первый димер образован атомами, находящимися на расстоянии малой диагонали ромба:

$$R'_{\text{dim}} = 2a \sin \frac{\pi}{10} = a(\Phi - 1) = \frac{a}{\Phi} = 0.618... a, \quad (1)$$

второй димер образован атомами на расстоянии большой диагонали ромба:

$$R''_{\text{dim}} = 2a \cos \frac{\pi}{10} = a\sqrt{\Phi + 2} = 1.902... a, \quad (2)$$

$$R''_{\text{dim}} = R'_{\text{dim}} \operatorname{Ctg} \frac{\pi}{10} = R'_{\text{dim}} \frac{\sqrt{\Phi + 2}}{\Phi - 1} = R'_{\text{dim}} \Phi \sqrt{\Phi + 2} = 3.078... R'_{\text{dim}}. \quad (3)$$

Атомы в вершинах толстого ромба, по аналогии с тонким, образуют еще два димера с расстояниями между атомами R'''_{dim} и R^{IV}_{dim} соответственно

$$R'''_{\text{dim}} = 2a \sin \frac{\pi}{5} = a\sqrt{3 - \Phi} = 1.175... a, \quad (4)$$

$$R^{IV}_{\text{dim}} = 2a \cos \frac{\pi}{5} = a\Phi = 1.618... a, \quad (5)$$

$$R^{IV}_{\text{dim}} = R'''_{\text{dim}} \operatorname{Ctg} \frac{\pi}{5} = R'''_{\text{dim}} \frac{\Phi}{\sqrt{3 - \Phi}} = 1.377... R'''_{\text{dim}}. \quad (6)$$

Каждый из четырех димеров является ядром формирующихся кластеров, поэтому в такой модели необходимо различать четыре типа кластеров, каждый из них формирует дифракционную картину при рентгено-электроно структурных измерениях. Общая рентгенограмма является итогом наложения четырех типов рефлексов, отображающих особенности четырех типов кластеров в структуре квазикристаллической системы.

В серии работ [7–9] авторами настоящей статьи предложена модель формирования кластеров в неупорядоченной конденсированной среде, согласно которой ядром кластера является димер, вокруг которого выстраивается система последовательных координационных сфер. В результате формируется "оболочечная структура" кластера. Для системы последовательных координационных сфер сферических частиц радиусы таких сфер представлены соотношением [8]

$$R_n = R_{\text{dim}} \sqrt{pF_n}, \quad (7)$$

где R_{dim} – расстояние между частицами в каждом из четырех димеров (1), (2), (4) и (5), F_n – числа Фибоначчи, $p = 1, 2, 3, \dots$ – натуральный ряд чисел. В таблице 1 представлены результаты расчетов радиусов координационных сфер в единицах стороны ромбов a для четырех типов кластеров в структуре квазикристаллической системе по формуле (7) при $p = 1$.

Таблица 1

Радиусы последовательных координационных сфер в единицах a в структуре квазикристаллической системы

	Числа Фибоначчи						
	1	2	3	5	8	13	21
	0.618	0.874	1.070	1.382	1.748	2.228	2.832
	1.175	1.662	2.035	2.627	3.323	4.236	5.385
	1.618	2.288	2.802	3.618	4.576	5.834	7.415
	1.902	2.690	3.294	4.253	5.380	6.858	8.716

Сторону ромбов a можно оценить, используя формулу (1), в которой под R'_{dim} необходимо понимать радиус первой координационной сферы, который определяется диаметром частицы вещества и особенностями потенциала взаимодействия [10]

$$\sigma_0 = \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{1}{n-m}} R_1, \quad (8)$$

R_1 – радиус первой координационной сферы, σ_0 – диаметр сферы, моделирующая атом, $n > m$ – в случае целые числа для потенциала Ми. С учетом сделанных предположений, сторона ромба определится формулой

$$a = \Phi \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{1}{n-m}} \sigma_0, \quad (9)$$

Диаметр атома углерода $\sigma_0 = 1.544 \text{ \AA}$, следовательно, для потенциала Леннард-Джонса ($m=6, n=12$) сторона ромба будет $a = 2^{\frac{1}{6}} \Phi \sigma_0 = 2.804 \text{ \AA}$.

На основе таблицы 1, расположив радиусы координационных сфер в порядке монотонного возрастания их величин, получим абсолютные значения радиусов координационных сфер при значении стороны ромба $a = 2.804 \text{ \AA}$. В таблице 2 приведены результаты расчетов радиусов последовательных координационных сфер для алмазной пленки, состоящей из двухмерных кластеров Фибоначчи согласно предложенному методу и сравнение расчетов с рентгеноструктурными данными для

алмазной пленки [11] и результатами теоретических расчетов для объемного алмаза [12].

Таблица 2
Радиусы последовательных координационных сфер (КС) для алмазной пленки и макроскопического алмаза

Номер КС	R_n / a	$R_n, \text{Å}$	$R_n, \text{Å}$ [11], Алмазная пленка	$R_n, \text{Å}$ [12], Объемный алмаз
1	0.618	1.73	1.44	1.544 (111)
2	0.874	2.45	2.48	2.522 (220)
3	1.070	3.00	2.96	2.957 (311)
4	1.175	3.29	3.30	3.566 (400)
5	1.382	3.88	3.70	3.886(331)
6	1.618	4.54	–	4.368 (422)
7	1.748	4.90	5.11	4.633 (333) (511)
8	1.902	5.33	–	5.044 (440)
9	2.035	5.71	5.96	5.847 (533) 11 КС
10	2.228	6.25	–	6.367 (551) 13 КС
15	2.815	7.89	7.80	7.975 (840) 20 КС
16	3.315	9.30	8.80	9.223 (773) 27 КС
17	3.615	10.14	10.2	10.205 (955) 33 КС

Радиусы первых шести координационных сфер, полученные в рамках предложенной кластерной модели хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурных исследований в аморфных углеродных пленках [11] и имеют небольшие смещения относительно радиусов координационных сфер в кристаллическом, макроскопическом алмазе [12], следовательно, ближний порядок (в области пяти координационных сфер) в плотно упакованных углеродных системах можно моделировать квазикристаллическими моделями.

Библиографический список

1. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry // Phys. Rev. Lett. 1984. **53**(20). P. 1951–1953.
2. Векилов Ю.Х., Черников М.А. Квазикристаллы // УФН. 2010. **180**(6). С. 561–586.

3. Bendersky L. Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a ten-fold rotation axis // *Phys. Rev. Lett.* 1985. **54**. P. 2422.
4. Abe E., Yan Y., Pennycook S.J.R. Quasicrystals as cluster aggregates // *Nat. Mater.* 2004. **3**(11). P. 759–767. doi:10.1038/nmat1244.
5. Abe E., Tsai A. Decagonal structure of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ studied by atomic-resolution electron microscopy // *J. of Non-Crystalline Solids.* 2004. **334–335**. P. 198–201.
6. Мадисон А.Е. Симметрия квазикристаллов // *Физика твердого тела*, 2013. **55**, 4. С.784–796.
7. Melnikov G.A., Ignatenko N.M., Melnikov V.G., Cherkasov E.N., Apalkova O.A. Elastic and caloric properties of cluster systems and nanoparticles // *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2014. **6**, 3. 03016 (4pp).
8. Melnikov G.A., Ignatenko N.M., Melnikov V.G., Cherkasov E.N., Manzhos O.A. Structure of Small Clusters and IR Spectrum Condensed Matters, // *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2015. **7**, 4(2). 04087 (3pp).
9. Melnikov G., Ignatenko N., Melnikov V., Cherkasov E. Some specific features of spectral bands location in the infrared spectra of crystals and liquids, // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **81**. 2015. P. 012032.
10. Galliero G., Latte T., Bessieres D., Boned Ch. Thermodynamic properties of the Mie n-6 uid: a comparison between Statistical Associating Fluid Theory of Variable Range (SAFT-VR) approach and Molecular Dynamics results // *Journal of Chemical Physics*. 2007. **127**. P. 184506.
11. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Materials Science and Engineering. R* 2002. **37**. P. 129–281.
12. Andreev V.D., Malik V.R., Podzyarey G.A. Diamond lattice in the space of coordination spheres // *Journal of Structural Chemistry*. 2001. **42**(2). P. 233–238.

КРИТЕРИЙ ПЛАВЛЕНИЯ ЛИНДЕМАНА ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ, НАНОЧАСТИЦ И КЛАСТЕРОВ В РАМКАХ КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ

Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко,
В.Г. Мельников, Е.Н. Черкасов, О.А. Манжос

Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Россия,
melnikovga@mail.ru, inmkstu@bk.ru

Согласно критерию Линдемана при температуре плавления кристалла T_m среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов достигает некоторого критического значения $\sqrt{\langle \Delta r_m^2 \rangle}$, составляющего постоянную долю δ_L от межатомного расстояния r_c для различных кристаллов [1]:

$$\delta_L = \left[\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_c^2} \right]^{\frac{1}{2}} = const. \quad (1)$$

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что для кристаллов благородных газов параметр Линдемана лежит в пределах от $\delta_L = 0.1018(Xe)$, $\delta_L = 0.1023 (Ar, Kr)$ до $\delta_L = 0.1160 (Ne)$ [2,3] и зависит от параметров состояния кристалла – температуры и давления [3]. Для металлов в кристаллическом состоянии в работе [4] приводятся значения для параметра Линдемана кристаллов с ГЦК решеткой: $\delta_{L.FCC} = 0.15 - 0.16$ и кристаллов ОЦК решеткой $\delta_{L.BCC} = 0.18 - 0.19$. В работе [5] приводятся аналогичные данные, однако значения параметра Линдемана для различных кристаллических решеток другие: $\delta_{L.FCC} = 0.22$, $\delta_{L.BCC} = 0.18$. Для металлов с ГЦК решеткой значения критерия Линдемана лежат в пределах от 0.085 (Cu) до 0.1095 (Au), для металлов с ОЦК решеткой значение этого критерия несколько меньше 0.084 (Fe) [6]. Правило Линдемана (1) приблизительно выполняется для органических кристаллов [7], стекол [8] и белков [9].

Для наноразмерных частиц критерий Линдемана, рассчитанный методами молекулярной динамики, имеет значения близкие к значениям соответствующих объемных материалов [10, 11]. Справедливость критерия Линдемана для нанообъектов подтверждена экспериментально в работе [12]. Необходимо отметить, что при плавлении наночастиц наблюдаются наноразмерные явления – зависимость физических свойств наночастиц от их размера или количества частиц в них содержащихся. Понижение температуры плавления малых кластеров по сравнению с

соответствующим объемным телом было впервые обнаружено экспериментально электронографическим методом в работе [13].

1. Критерий Линдемана для кристаллов кубической сингонии

Рассмотрим процессы изменения структуры первой координационной сферы в кристаллах при походе к точке плавления. Увеличение амплитуды колебательных движений центрального атома в первой координационной сфере возможно за счет свободного пространства в этой сфере и определяется характером и природой сил межатомного взаимодействия. Для описания взаимодействия частиц в первой координационной сфере воспользуемся степенным потенциалом Г. Ми в общем виде [14]

$$\varphi(r_{ij}) = C_{ij} \varepsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}} \right)^n - \left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}} \right)^m \right], \quad (2)$$

$$C_{ij} = \frac{n}{(n-m)} \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}}, \quad \sigma_0 = \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{1}{n-m}} R_1, \quad (3)$$

где R_1 – радиус первой координационной сферы, σ_0 – диаметр сферы, моделирующая атом, $n > m$ – в общем случае целые числа, пробегающие значения от 1 до 50.

В пространстве координационных сфер параметр Линдемана определяется формулой

$$\delta_L = \frac{\sqrt{\langle \Delta R_1^2 \rangle}}{R_1} = \frac{R_1 - \sigma_0}{R_1}, \quad (4)$$

Соотношение (4) с учетом формулы (3), будет выражать критерий Линдемана для кристаллов в пространстве первой координационной сферы и запишется в виде

$$\delta_L = \frac{\sqrt{\langle \Delta R_1^2 \rangle}}{R_1} = \frac{(n/m)^{\frac{1}{n-m}} - 1}{(n/m)^{\frac{1}{n-m}}} = \frac{\mu - 1}{\mu}, \quad (5)$$

Полученное соотношение (5) отображает основные экспериментальные факты, связанные с критерием Линдемана проявляющиеся в процессе плавления кристаллов кубической сингонии. Критерий Линдемана определяется характером и интенсивностью взаимодействия между частицами в кристалле и в случае степенных потенциалов Ми определяется глубиной потенциальной ямы и значениями показателей степени в притягивающей и отталкивающей частях потенциала.

При $m=1$, $n=2$ потенциал Ми (2) называется потенциалом Kratzer-Feus и его применение допускает аналитическое решение уравнение Шредингера для двух атомных молекул [14–16]. Критерий Линдемана для кубических кристаллов, атомы которых взаимодействуют по закону потенциала Kratzer-Feus согласно формуле (5) будет иметь значение 0.5, которое для семейства потенциалов Ми будет наибольшим.

Для потенциалов (6, n) значение критерия Линдемана определяется показателем степени n в отталкивающей части потенциала. Для неона наилучшим значением является $n=9$, поэтому критерий Линдемана имеет величину $\delta_L = 0.1264$, для остальных кристаллов благородных газов $n=12$ (потенциал Леннард-Джонса) $\delta_L = 0.1091$, что согласуется с данными работ [2]. Для кристаллов гелия критерий Линдемана согласно расчетам по температуре Дебая имеет значение $\delta_L > 0.25$ [17], тогда согласно формуле (5), приняв значение $\delta_L > 0.262$, наиболее оптимальными значениями показателей степени в потенциале Ми (2) будут: $m=2$, $n=5$.

2. Квазикристаллическая модель строения кластерных систем

В серии работ [18–20] авторами настоящей статьи предложена модель формирования кластеров в неупорядоченной конденсированной среде, согласно которой ядром кластера является димер, вокруг которого выстраивается система последовательных координационных сфер. В результате формируется "оболочечная структура" кластера. Для системы последовательных координационных сфер сферических частиц радиусы таких сфер представим соотношением [20]

$$R_n = R_1 \sqrt{p F_n}, \quad (6)$$

где R_1 – радиус первой координационной сферы, F_n – числа Фибоначчи, $p = 1, 2, 3, \dots$ – натуральный ряд чисел.

Кластерные системы, в структуре которых радиусы последовательных координационных сфер образуют последовательность, определяемую формулой (6) будем называть кластерами Фибоначчи.

Далее будем исходить из формулы де Муавра-Бине (Binet's formula), позволяющая представить ряд чисел Фибоначчи в виде степенной функции с основанием золотого сечения $\phi = 1.6180339\dots$ [20]

$$F_n = \frac{1}{\sqrt{5}} \phi^n. \quad (7)$$

Используя формулы (6) и (7) получим закон квантования радиусов координационных сфер в зависимости от n – квантового числа

$$R_n = \frac{2}{3} R_1 \sqrt{p} (\phi)^{\frac{n}{2}}, \quad (8)$$

где $n \geq 1, n = 1, 2, 3, \dots$ – квантовое число, $\phi = 1.6180339\dots$ – золотое сечение, R_1 – радиус первой координационной сферы, значение которого задает радиусы ряда последовательных координационных сфер.

Структура первой координационной сферы определяется законом взаимодействия между частицами вещества, т.е. параметрами степенного потенциала M_i , в котором радиус первой координационной сферы связан с диаметром частицы формулой (3), тогда на основании (6) получим формулу для радиусов последовательных координационных сфер

$$R_i = \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{1}{n-m}} \sigma \sqrt{pF_i}, \quad (9)$$

Расстояние между двумя последовательными координационными сферами в кластерах Фибоначчи в таком случае будет определяться формулой

$$\Delta R_{ij} = \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{1}{n-m}} \sigma (\sqrt{\phi} - 1) \sqrt{pF_i}, \quad (10)$$

Определив критическое значение среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов при плавлении как $\sqrt{\langle \Delta r_m^2 \rangle} = \frac{1}{2} \Delta R_{ij}$, критерий плавления Линдемана для таких кластеров с учетом формул (1), (9) и (10) будет

$$\delta_L = \frac{1}{2} (\sqrt{\phi} - 1) = 0.13601\dots \approx \frac{\sqrt{\pi}}{13}. \quad (11)$$

Критерий Линдемана для кластерных систем Фибоначчи определяется значением параметра "золотого" сечения $\phi = 1.6180339\dots$ и не зависит от размеров и состава таких кластеров. Структура квазикристаллов так же основана на иррациональных числах золотой пропорции, в процессе формирования квазикристаллов происходит последовательное наращивание группы частиц (кластеров), поэтому возникает дальний ориентационный порядок, т.е. квазипериодический. Структуру малых кластеров Фибоначчи можно моделировать квазипериодическими системами.

Библиографический список

1. Lindemann, F.A. The calculation of molecular vibration frequencies. Z. Physik. 1910. **11**. P. 609–612.

2. Жихарев И.В., Горбенко Е.Е., Троицкая Е.П. и др. *Ab initio* расчеты квантовых эффектов в кристаллах инертных газов под давлением // Физика и техника высоких давлений. 2011. Т. 21, № 2. С. 56.
3. Стишов С.М. Термодинамика плавления простых веществ // УФН. 1974. Т. 114, вып. 1. С. 3–40.
4. Giuffre T., Saija F. Melting line of krypton in extreme thermodynamic regimes // Atti dell'Accademia Peloritana dei Pericolanti Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. 2007. Vol. LXXXV. C1A0701001.
5. Chandan K. Das, Jayant K. Singh Melting transition of confined Lennard-Jones solids in slit pores // Theor. Chem. Acc. 2013. **132**. P. 1351.
6. Lawson A., Butt D.P., Richardson J.W., et al. // Phil. Mag. 2007. **87**. P. 2507.
7. Sanjeev R., Jagannadham V., Vratah R. Veda Dipole moments and melting points and their unsolved miracles on the application of hammett equation // Education Journal. 2012. **1(1)**. P. 1–4.
8. Сандитов Д.С., Сыдыков Б.С. Аналог критерия плавления Линдемана в процессе размягчения стеклообразных твердых тел // Журнал технической физики. 2014. **84**, 5. С. 52–54.
9. Zhou Ya., Vitkup D., Karplus M. Native Proteins are Surface-molten Solids: Application of the Lindemann Criterion for the Solid versus Liquid State // J. Mol. Biol. 1999. **285**. P. 1371–1375.
10. Frenkel A., Shasha E., Gorodetsky O., Voronel A. Structural disorder within computer-simulated crystalline clusters of alkali halides // Phys. Rev. B. 1993. **48**. P. 1283–1286.
11. Jin Z.H., Gumbsch P., Lu K., Ma E. Melting mechanisms at the limit of superheating // Phys. Rev. Lett. 2001. **87**. P. 055703 (4).
12. Sheng H.W., Lu K., Ma E. Melting of embedded Pb nanoparticles monitored using high-temperature *in situ* XRD // Nanostruct. Mater. 1998. **10**. P. 865–873.
13. Tagaki M. Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films // J. Phys. Soc. Jap. 1954. Vol. 9. P. 359.
14. Bayrak O., Boztosun I., Ciftci H. Exact Analytical Solutions to the Kratzer Potential by the Asymptotic Iteration Method // International Journal of Quantum Chemistry, 2007. **107**. P. 540–544.
15. Ita B.I. Solutions to the Schrödinger Equation with Inversely Quadratic Yukawa Plus Mie-Type Potential using Nikiforov – Uvarov Method // Journal of Theoretical Physics and Cryptography (IJTPC) 2013. 4. P. 2322–3138.
16. Okon Ituen B., Ituen Eno E., Popoola Oyebola, Antia A.D. Analytical Solution of Schrödinger Equation with Mie-Type Potential Using Factorisation Method // International Journal of Recent advances in Physics (IJRAP) 2013. **2**, 2. P. 1–7.

17. Azadi S., Monserrat B., Foulkes W.M.C., Needs R.J. Dissociation of High-Pressure Solid Molecular Hydrogen: A Quantum Monte Carlo and Anharmonic Vibrational Study // Physical Review Letters 2014. **112**. P. 165501.

18. Melnikov G.A., Vervevko V.N., Melikhov Yu.F., Vervevko M.V., Polanskii A.V. Heat capacity and elastic characteristics of monoatomic and organic liquids with account for cluster formation // High Temperature, 2012. 50, 2. P. 214-220.

19. Melnikov G.A., Ignatenko N.M., Melnikov V.G., Cherkasov E.N., Apalkova O.A. Elastic and caloric properties of cluster systems and nanoparticles // Journal of Nano- and Electronic Physics, 2014. 6, 3. 03016 (4pp).

20. Melnikov G.A., Ignatenko N.M., Melnikov V.G., Cherkasov E.N., Manzhos O.A. Structure of Small Clusters and IR Spectrum Condensed Matters, // Journal of Nano- and Electronic Physics, 2015. 7, 4(2). 04087 (3pp).

ОСЦИЛЛЯЦИИ ФРИДЕЛЯ В ОДНОМЕРНОЙ КВАНТОВОЙ ЛИНИИ

Е.Н. Моос, О.В. Савушкин

РГУ им. С.А. Есенина, г. Рязань, Россия, e_moos@mail.ru

В работе представлены результаты моделирование осцилляций Фриделя для поверхностных состояний ограниченного кристалла, которые можно интерпретировать как поверхностные электронные облака на конце квантовой нити. Рассмотрение идет на основе одномерной модели Кронига–Пенни – модели бесконечной цепочки атомов с постоянным периодом. Периодический потенциал бесконечно глубоких ям моделируется изменением потенциала по косинусу, то есть потенциальными ямами конечной глубины, ограниченных стенками.

Заполнение электронами в металле по шкале энергий принято до уровня Ферми. Из решения стационарного уравнения Шредингера определим пространственное распределение электронов

$$\psi'' + (E - U(x))\psi = 0.$$

Тогда решение для металлического ящика вдали от границы, где можно считать $U(x) = const$, есть суперпозиция левой и правой волн де-Бройля, то есть синусоида. Сшиваем внутреннее решение с волновой функцией на стенке. В самом общем случае это спадающая экспонента. Запишем все плотности вероятности для электронов ящика и просуммируем их. Заметим, что распределение электронов по энергии не является непрерывным, но если ящик или 1D-структура достаточно

длинная, то спектр с большой точностью можно считать непрерывным. Результат суммирования показывает, что электронное облако на границе сильно стратифицировано и представлено осцилляциями Фриделя.

В модели с периодическим изменением потенциала рассмотрим неограниченную цепочку, для которой уравнение Шредингера имеет вид Матье:

$$\psi'' + [E - 2h \cos(2qx)]\psi = 0,$$

где $2h$ - амплитуда "гребенки"; $q = \pi/a$, где a - постоянная решетки.

Как известно, общее решение имеет вид суперпозиции функций Матье:

$$\psi(x) = C_1 ce(E, h, x) + C_2 se(E, h, x)$$

Поведение этих функций зависит от того в какую зону попадает энергия электронов E . Функции Матье, точнее их модули, даны для разрешенной и запрещенной зон. Для разрешенной зоны эти функции финитны. Для запрещенной их величины очень быстро нарастают по мере удаления от центра одномерного кристалла. На бесконечности их модуль имеет бесконечно большое значение. Таким образом, для неограниченного кристалла в запрещенной зоне все энергетические состояния электронов запрещены.

Представим, что потенциальная гребенка ограничена стенками. Тогда модуль волновой функции определяется значением модуля функции Матье на границе. В таком случае все состояния в запрещенной зоне разрешены (норма волновой функции конечна) и являются поверхностными (таммовскими состояниями).

Сшивание волновых функций на стенке осуществляется так, чтобы существовали поверхностные состояния. При этом, как показывает точный анализ, необходимо рассчитывать параметр гибридизации [1]. Мы используем упрощенную модель, в которой оставляем лишь косинус Матье. Для установления поведения осцилляций Фриделя этого достаточно. Хотя функции Матье сложны для анализа, но возможна их аппроксимация гармоническими функциями. Все их параметры находятся из дополнительных условий, вытекающих из математической модели приближенного решения [2, 3].

Далее будем рассматривать только поверхностные состояния. Пусть $q=1$, тогда $E=1$ - центр запрещенной зоны, полагаем также, что это уровень Ферми. Рассмотрим аппроксимацию в первой запрещенной зоне. Косинусы Матье и их аппроксимации получены при разных h . Правая и левая границы зеркально симметричны, поэтому рассмотрим одну из них. Потенциальную стенку на границе цепочки в общем случае возьмем наклонной.

В нашей системе отсчета энергии полагаем $q=1$ и $E=1$ – центр запрещенной зоны. В этом случае все поверхностные состояния имеют следующий вид волновой функции во внутренней области:

Для малых $h \ll q$ справедливо [2]:

$$\mu = \sqrt{\frac{h^2}{4q^2} - (\sqrt{E} - q)^2}.$$

При $h \approx q$ последняя формула несколько модифицируется.

$$\psi_L(x) = Ae^{\mu(E,h)x} \cos[x + \alpha]$$

В правой области можно положить

$$\psi_R(x) = Ae^{-\eta x},$$

где α и A находятся из условия сшивания.

В таком подходе рассчитаны модули 100 волновых функций электронов (см. рисунок), равномерно заполняющих запрещенную зону (при большом и малом параметре h). В результате данного анализа получено, что для мелкой гребенки потенциалов зонная структура представлена узкой запрещенной зоной, отделенной от нуля первой разрешенной зоной (суммирование плотностей вероятности произведено по всей запрещенной зоне) и характеризуется огромными осцилляциями Фриделя [6]. Глубокая потенциальная гребенка ($h \approx q$) дает большую запрещенную зону, примыкающую к нулю энергии (суммирование плотностей вероятности также идет по всей запрещенной зоне). Осцилляции Фриделя не выявляются.

Качественное объяснение результатов моделирование таково. Потенциальная гребенка оказывает возмущающее действие на исходную волну де-Бройля. Это действие кардинально различается для энергий разрешенной и запрещенной зон. В случае, если электрон находится в запрещенной зоне, то результат этого действия необходимо

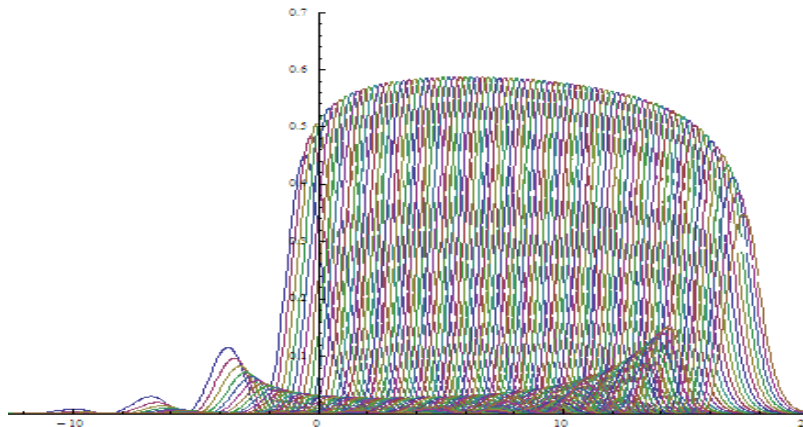


Рис. Функции плотности вероятности электронов при $h=0.9$ первой запрещенной зоны. По горизонтальной оси отложены относительные единицы

интерпретировать как *демультипликационный резонанс* [2]. Резонанс смещает перераспределение плотности вероятности в сторону окончания линейного кристалла. Чем больше h , тем сильнее воздействие гребенки потенциалов, тем сильнее пик плотности волновой функции сдвигается к концу кристалла и тем самым эта плотность очень быстро затухает вглубь кристалла. Также расширяется энергетическая область *демультипликационного резонанса*, то есть запрещенная область. В разрешенной области решение остается периодическим и финитным. Фактически это сумма косинуса и синуса, что интерпретируется как объемное состояние. Если волновая функция очень быстро затухает вглубь кристалла (случай глубоких ям), то, очевидно, вся плотность ее сосредоточена в узкой приграничной области. Такие функции не могут задавать осцилляции при движении вглубь кристалла. Напротив, в случае мелкой гребенки потенциалов и в пределе ее отсутствия, поверхностные состояния приближаются к объемным и, следовательно, обязаны давать осцилляции. Более того эти осцилляции оказываются ультраинтенсивными. Последнее обстоятельство объясняется тем, что такие поверхностные состояния сильно коррелированы по фазе и соответственно когерентно усиливают друг друга.

Для описания электронного облака квантовой нити необходимо модель Кронига-Пенни расширить с учетом двух обстоятельств: во-первых, волновая функция становится функцией от трех пространственных координат (добавляются поперечные координаты), во-вторых, появляются подзоны размерного квантования. Анализ для одномерной цепочки показывает, что при $h \approx q$ и заполненной первой подзоны таммовских состояний, осцилляции Фриделя на продольной оси не выявляются. Распределение электронной плотности в поперечном направлении характеризуется быстрым экспоненциальным спадом на краях ямы конечной глубины.

Анализ структуры осцилляций на конце квантовой нити (см., например, появление особенностей в металлических нитях [7]) может дать качественную информацию о линейной плотности атомной цепочки. Если вырастить на поверхности подложки моноатомные иглы с большим межатомным расстоянием, то зонд на конце иглы при достаточно низкой температуре должен выявить однородное облако от поверхностных состояний. При более тесном расположении атомов зонд должен обнаруживать осцилляции Фриделя от объемных состояний разрешенных подзон иглы.

Библиографический список

1. Девисон С., Левин Дж. Поверхностные (Таммовские) состояния. – Мир, 1973.
2. Боголюбов Н.Н., Митропольский Ю.А. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. – ГИФМЛ, 1963.
3. Сретт М.Д. О. Функции Ляме, Матье и родственные им в физике и технике. – Гос. науч.-техн. изд. Украины, Харьков, 1935.
4. Лифшиц И.М., Пикар С.И. // УФН, 1955. Т. LVI, вып. 4.
5. Ахрамович Л.Н., Гадиев Д.Р., Гопман А.Б. // Учен. зап. Тавр. нац. универ. им. В.И. Вернадского, 2012. Т. 25, № 1. С. 26.
6. Fridel J. // Ann. Phys., 1976. Т. 1, № 6. P. 217.
7. Смогунов А.Н., Куркина Л.И., Фарберович О.В. // ФТТ, 2000. Т. 42, вып. 10. С. 1848.

AB INITIO ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В Lu₂V₂O₇, Y₂V₂O₇

Д.В. Назипов, А.Е. Никифоров, В.А. Чернышев

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, qwear0@gmail.com

Магнитные оксиды со структурой пирохлора R₂M₂O₇ (R – редкоземельный ион или Y, M – ион переходного металла) являются объектами повышенного внимания среди исследователей, благодаря своим необычным магнитным свойствам [1]. Соединения на основе ванадия Lu(Y)₂V₂O₇ в последнее время обратили на себя внимание в связи с обнаружением эффекта Холла на магнонах [2]. Представляет особый интерес анализ микроскопических механизмов ферромагнитного упорядочения ионов V⁴⁺ на пирохлоровой решетке и значительного по величине антисимметричного взаимодействия Дзялошинского-Мория.

В данной работе проведен первопринципный расчет электронной структуры и параметров обменного взаимодействия в кристаллах Lu₂V₂O₇ и Y₂V₂O₇ методом неограниченного Хартри-Фока и в рамках теории функционала плотности (DFT) используя гибридные функционалы. Расчеты проведены в программном пакете CRYSTAL14 [3].

В рамках исследования рассчитаны значения обменного интеграла при разных долях Хартри-Фоковской энергии в обменно-корреляционном функционале. Наилучшее согласие с экспериментом достигнуто при доле Хартри-Фока 100%, полученные значения равны 8.18 мэВ и 7.67 мэВ для Lu₂V₂O₇ и Y₂V₂O₇ соответственно. Из первых принципов мы подтвердили,

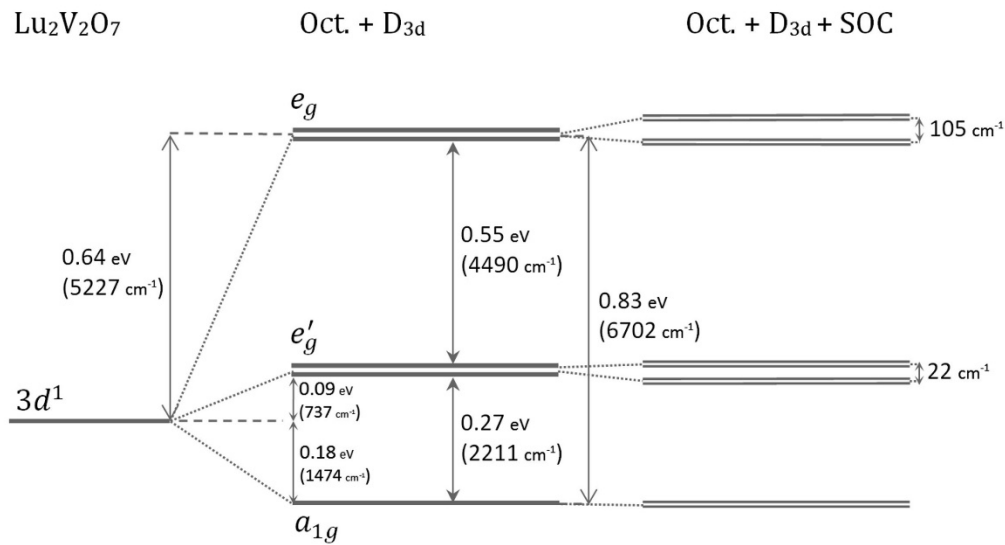


Рис. 1. Структура электронных уровней иона V^{4+} в соединении $Lu_2V_2O_7$

что в данных соединениях коллинеарная ферромагнитная структура энергетически более выгодна, чем антиферромагнитные структуры.

Кроме того, получено расщепление $3d^1$ уровня атома V^{4+} в кристаллическом поле, используя модельный подход в приближении точечных зарядов, в том числе с учетом спин-орбитального взаимодействия. Результат на примере $Lu_2V_2O_7$ приведен на рисунке 1.

Библиографический список

1. Garden J.S., Gingras M.J., Greedan J.E. Magnetic pyrochlore oxides // Rev. Mod. Phys. – 2010. – V. 82. – P. 53-107.
2. Onose Y., Ideue T., Katsura H., Shiomi Y., Nagaosa N., Tokura Y. Observation of magnon Hall effect // Science. – 2010. – V. 329. – № 5989. – P. 297-299.
3. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.crystal.unito.it>.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ФЕРРОБОРАТОВ $RFe_3(BO_3)_4$: АВ ИНИТЮ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В.П. Петров, В.А. Чернышев, А.Е. Никифоров

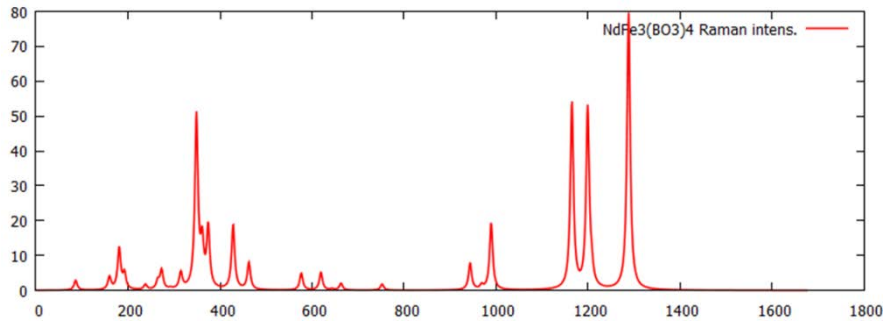
Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, lancervlad@gmail.com

Материалы, используемые в лазерной технике, представляют собой сложные соединения с ионно-ковалентной химической связью, содержащие подрешетку либо примесные центры редкоземельных (РЗ) ионов. Первопринципные расчеты являются наиболее последовательным

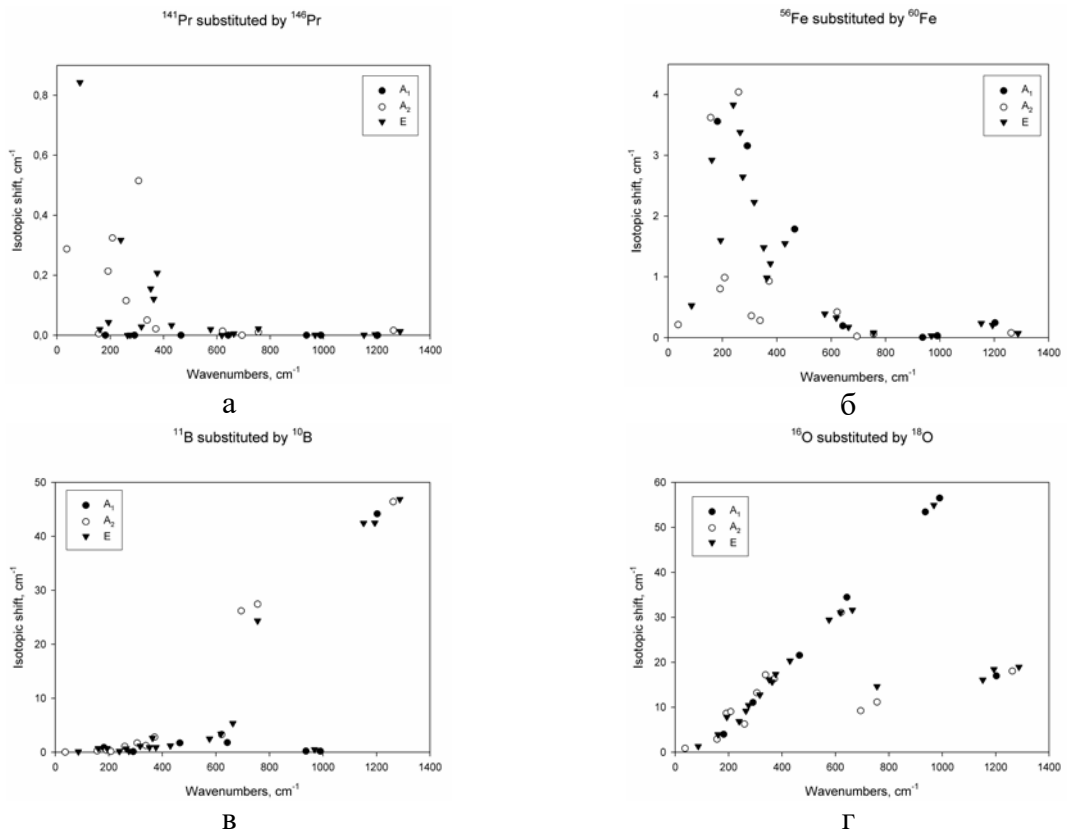
подходом для анализа связи "структура – химический состав – свойства" в этих соединениях. Ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$ ($R=Pr, Nd, Sm$) интенсивно исследуются благодаря проявлению магнитных и магнитоэлектрических свойств [1,2,3]. Исследование механизмов взаимодействия электрической и магнитной подсистем в ферроборатах [4] приводит к необходимости изучения их фононных спектров. ИК спектры $PrFe_3(BO_3)_4$ недавно были исследованы экспериментально [5], модель электрон-фононного взаимодействия между электронной подсистемой редкоземельного иона и решеточными колебаниями была использована для ферробората празеодима.

В связи с этим представляется актуальным провести первопринципный расчет решеточных колебаний. В данной работе предлагается систематическое исследование структуры и динамики сложных соединений с подрешеткой РЗ ионов с использованием псевдопотенциалов для описания внутренних оболочек редкоземельного иона. В работе последовательно была рассчитана кристаллическая структура (в пространственной группе $R32$), затем фононный спектр с учетом ЛО-ТО расщепления. Степень участия иона в той или иной колебательной моде оценена путем расчета с изотопическим замещением, а также из анализа векторов смещений. Расчеты проводятся в программном пакете CRYSTAL14 [6] в рамках теории функционала плотности с применением гибридных функционалов (B3LYP, PBE0), учитывающих как локальный, так и нелокальный (в формализме Хартри-Фока) обмен. Такие функционалы дают хороший результат для сложных систем с ионно-ковалентной связью.

В данной работе используется декартова система координат, ось z направлена по оси C_3 , ось x – по оси C_2 . Кристаллическая структура содержит спиральные цепи октаэдров FeO_6 , закрученные вокруг тригональной оси, а также прямые цепи призм RO_6 , нанизанные на тригональную ось [7]. Кроме того, в структуре можно выделить два типа треугольников BO_3 . Один тип – равносторонние треугольники BO_3 – нанизаны на тригональную ось между призмами RO_6 , второй тип – равнобедренные треугольники – находятся вне тригональной оси и связывают цепочки разного рода – RO_6 и FeO_6 . Рассчитаны частоты фундаментальных колебаний ферробората $\Gamma=7A_1+13A_2+20E$ (в том числе две акустические моды – E и A_2), а также интенсивности фононных мод. Согласно расчетам, максимальной интенсивностью в ИК обладает E мода с частотой $\sim 1160\text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям группы BO_3 "равнобедренный треугольник".


 Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Анализ векторов смещений, полученных из расчета, предсказывает, что в E моде с частотой $576\text{--}578\text{ см}^{-1}$ участвуют оба вида треугольников BO_3 . В низкочастотной моде можно выделить существенные трансляции редкоземельного иона. В этой моде также присутствуют ротации O2-Fe-O3 и O2-B2-O3. В низколежащей моде можно выделить существенные трансляции P3 иона, и, кроме того, ротации O2-B2-O3. Как показывают расчеты с изотопическим замещением (проведенные для $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$), основное участие в низколежащих модах принимает редкоземельный ион (рис. 2). Как видно из рис. 2, основное участие в A2 моде с частотой $153\text{--}156\text{ см}^{-1}$ принимает Fe.


 Рис. 2. Влияние изотопического замещения на частоты фонных мод $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Замещение ^{141}Pr на ^{146}Pr (а); замещение ^{56}Fe на ^{60}Fe (б); замещение ^{11}B на ^{10}B (в); замещение ^{16}O на ^{18}O (г). По оси у приведено абсолютное изменение частоты моды

Как видно из расчетов с изотопическим замещением (рис. 2), участие бора проявляется в высокочастотных модах (более $\sim 700 \text{ см}^{-1}$), при этом Fe и P3 ион в них практически не участвуют. Расчет интенсивностей ИК спектра предсказал, что наиболее интенсивными являются три высокочастотные E моды (~ 1160 , ~ 1200 , $\sim 1290 \text{ см}^{-1}$), обусловленные колебаниями групп BO_3 . В этих модах максимальные смещения имеет бор.

В рамках теории функционала плотности проведен *ab initio* расчет кристаллической структуры и фононного спектра кристаллов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). Из расчета определены координаты ионов в элементарной ячейке, постоянные решетки. Определены типы и частоты фундаментальных колебаний и интенсивности линий инфракрасного спектра. Рассчитаны упругие постоянные кристалла. Для низкочастотной A_2 моды в $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ определена "затравочная" частота колебания, сильно взаимодействующего с электронным возбуждением на ионе празеодима. Результаты расчета хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.571.2014/К) и Правительства РФ (контракт №02.А03.21.0006, постановление № 211). Для расчетов использовался вычислительный кластер ИММ УрО РАН.

Библиографический список

1. Кадомцева А.М., Попов Ю.В., Воробьев Г.П., Мухин А.А., Иванов В.Ю., Кузьменко А.М., Безматерных Л.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87. С. 45.
2. Звягина Г.А., Жеков К.Р., Звягин А.А., Билыч И.В., Безматерных Л.Н., Гудим И.А. // ФНТ. 2010. Т. 36. № 4. С. 376.
3. Костюченко Н.В., Попов А.И., Звездин А.К. // ФТТ. 2012. Т. 54. С. 1493.
4. Песчанский А.В., Еременко А.В., Фомин В.И., Безматерных Л.Н., Гудим И.А. // ФНТ. 2014. Т. 40. № 2. С. 219.
5. Boldyrev K.N., Stanislavchuk T.N., Sirenko A.A., Bezmaternykh L.N., Popova M.N. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 121101.
6. Dovesi R., Orlando R., Erba A., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Casassa S., Maschio L., Ferrabone M., De La Pierre M., D'Arco P., Noel Y., Causa M., Rerat M., Kirtman B. // Int. J. Quantum Chem. 2014. V. 114. P. 1287.
7. Klimin S.A., Fausti D., Meetsma A., Bezmaternykh L.N., van Loosdrecht P.H.M., Palstra T.T.M. // Acta Cryst.B. 2005. V. 61. P. 481.

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ: ПЕРВОПРИНЦИПНЫЙ РАСЧЕТ

В.А. Чернышев, В.П. Петров, А.Е. Никифоров

Уральский федеральный университет,
г. Екатеринбург, Россия, vchern@inbox.ru

Проведен *ab initio* расчет кристаллической структуры и фононного спектра титанатов со структурой пирохлора $R_2Ti_2O_7$ ($R = Gd-Lu$). Расчеты были выполнены в приближении МО ЛКАО в программе CRYSTAL09 [1], предназначенной для периодических структур, методом функционала плотности (DFT B3LYP и DFT PBE0).

Определены частоты и типы фундаментальных колебаний. Для $R = Tb, Tm, Yb$ подобный расчет выполнен впервые, причем для Tm и Yb в печати отсутствует информация об экспериментальных исследованиях фононного спектра.

Исследовано влияние гидростатического давления до 35 GPa на структуру, динамику и упругие свойства решетки $Gd_2Ti_2O_7$. Получена зависимость частот фононов от давления. Расчеты предсказывают, что в диапазоне до 35 GPa относительное изменение объема структуры пирохлора при сжатии хорошо описывается уравнением состояния Берча-Мурнагана 3-го порядка. Результаты расчетов согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что можно получить хорошее описание структурных, динамических и упругих свойств кристаллической решетки $R_2Ti_2O_7$, заменив внутренние оболочки РЗ-иона, по 4f включительно, на псевдопотенциал.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.571.2014/К) и Правительства РФ (контракт №02.А03.21.0006, постановление № 211).

Библиографический список

1. R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalieri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell. CRYSTAL09 User's Manual // University of Torino, Torino, Italy (2009).

КЛАСТЕРЫ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ОКРУЖЕНИЯ В КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

А.В. Шутов, А.В. Малеев

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
г. Владимир, Россия, a1981@mail.ru, andr_mal@mail.ru

Одной из актуальных проблем в физике твердого тела является проблема построения и исследования математических моделей квазикристаллов. Наиболее распространенным методом построения таких моделей является метод "проекции среза" [1]. Данный метод имеет следующий вид. Рассмотрим решетку L в пространстве размерности $n+m$ и две проекции $\pi_1: \mathbb{R}^{n+m} \rightarrow \mathbb{R}^n$ и $\pi_2: \mathbb{R}^{n+m} \rightarrow \mathbb{R}^m$. Пространство \mathbb{R}^n будем называть физическим, а \mathbb{R}^m – фазовым. Предположим, что проекции решетки всюду плотны в каждом из пространств. Для произвольного множества W в фазовом пространстве точечное множество $\Lambda_W = \{\pi_1(x) : x \in L, \pi_2(x) \in W\}$ представляет собой непериодическую систему Делоне, которая может рассматриваться как математическая модель квазикристалла. Множества Λ_W называются модельными множествами.

Несмотря на все преимущества, использование модельных множеств для изучения квазикристаллов связано с рядом трудностей. В частности, модельные множества могут описать расположение атомов, но не связи между ними. На наш взгляд, одним из возможных способов решения данной проблемы является переход от модельных множеств к модельным графам. Для построения модельного графа на множестве вершин модельного множества вводится бинарное отношение соседства, удовлетворяющее набору аксиом, введенному в [2]. Соединяя ребром соседние относительно введенного бинарного отношения вершины модельного множества, мы получим модельный граф G_W . При этом можно рассматривать возникающие в графе структуры, такие, как кластеры и координационные окружения. Возникает задача описания подобных структур в терминах фазового пространства.

Кластером будем называть пару (x, G_x) , в которой x – вершина графа G_W , а G_x – произвольный конечный подграф графа G_W , содержащий точку x . Точку x будем называть отмеченной точкой кластера. Каждой вершине x поставим в соответствие ее параметр по правилу $x^* = \pi_2(\pi_1^{-1}(x))$. Пусть $W(C)$ – множество параметров отмеченных точек кластеров эквивалентных заданному. Тогда справедлива явная формула [5]:

$$W(C) = \left(\bigcap_{v \in V} (W - v^*) \right) \cap W. \quad (1)$$

Кроме кластеров, можно также рассматривать координационные окружения, позволяющие описать все множество вершин модельного графа, находящееся на расстоянии, не превосходящем заданное от отмеченной вершины, а также классы эквивалентности координационных окружений. Отметим, что задача описания классов координационных окружений является более сложной, чем задача описания кластеров, поскольку класс эквивалентности координационного окружения точки не только гарантирует появление некоторых вершин и ребер графа G_W в заданной окрестности этой точки, но и запрещает появление других вершин и ребер. Нами получена формула, описывающая множество параметров отмеченных вершин координационных окружений заданного порядка, эквивалентных заданному окружению:

$$W_i = \left(\bigcap_{v \in V_i} (W - v^*) \right) \cap \left(\bigcap_{v \in V \setminus V_i} ((A \setminus W) - v^*) \right) \cap W \quad [3].$$

В докладе будет приведено более подробное описание кластеров и координационных окружений на примере трех конкретных семейств квазипериодических структур: квазипериодические разбиения Ито-Оцуки [4], обобщенные разбиения Розы [6], графы вершин разбиений типа Пенроуза [2,6].

Наиболее интересным при этом оказывается случай графа вершин разбиения Пенроуза. В этом случае множество допустимых параметров W оказывается двумерным. При этом возникает два типа координационных окружений:

- 1) Типичные координационные окружения, имеющие двумерные множества параметров и положительную частоту появления;
- 2) Исключительные координационные окружения, имеющие одномерные множества параметров и нулевую асимптотическую частоту появления.

Более сложным является вопрос об эффективном перечислении всех координационных окружений. В случае одномерного множества параметров W удастся выделить конечное множество вершин графа, называемое ядром и обладающее следующими свойствами [5]:

- 1) Всем вершинам из n -ого координационного окружения ядра соответствуют различные классы эквивалентности n -ых координационных окружений.
- 2) Все классы эквивалентности n -ых координационных окружений представлены в n -ом координационном окружении ядра.

3) Параметры вершин из n -ого координационного окружения ядра являются границами множеств параметров различных классов эквивалентности n -ых координационных окружений.

В случае графа вершин разбиения Пенроуза множество параметров двумерно и данный подход не применим. При этом удается выделить некоторый двумерный аналог ядра, позволяющий эффективно находить границы множеств параметров различных классов эквивалентности n -ых координационных окружений, аналогично свойству 3) [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-01-00360_a).

Библиографический список

1. Senechal M. Quasicrystals and geometry. Cambridge U. Press, 1995.
2. Шутов А.В., Малеев А.В. Обратная задача модели послойного роста // Кристаллография. 2014, Т.59. № 6. С.942-949.
3. Шутов А.В., Малеев А.В. Сильная параметризация и координационные окружения графа вершин разбиения Пенроуза // Кристаллография. 2016. (в печати)
4. Shutov A.V., Maleev A.V. Quasiperiodic plane tilings based on stepped surfaces // Acta Cryst. 2008. A64. P. 376-382.
5. Shutov A.V., Maleev A.V., Zhuravlev V.G. Complex quasiperiodic self-similar tilings: their parameterization, boundaries, complexity, growth and symmetry // Acta Cryst. 2010. A66. P. 427-437.
6. Шутов А.В., Малеев А.В. Разбиение Пенроуза – модель квазикристаллов // Математические исследования в естественных науках. Труды XI Всероссийской научной школы. Апатиты. 2014. С.152-161.

СЕКЦИЯ 2. НАНОРАЗМЕРНЫЕ ГЕТЕРОСИСТЕМЫ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОЛОЧЕК В МАТРИЦУ С ПЕРЕМЕННОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

В.М. Волгин¹, В.В. Любимов¹, И.В. Гнидина¹,
Т.Б. Кабанова², А.Д. Давыдов²

¹Тульский государственный университет, г. Тула, Россия, volgin@tsu.tula.ru

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
г. Москва, Россия, davydov@elchem.ac.ru

Электроосаждение металлов и полупроводников в поры анодного оксида алюминия (АОА), который используется в качестве матрицы, является одним из методов получения новых наноматериалов [1-6]. Можно выделить три главных стадии заполнения пор металлом.

(1) Стадия нестационарной диффузии. После приложения потенциала ток быстро увеличивается, а затем уменьшается с течением времени из-за увеличения толщины диффузионного слоя от нуля до некоторого значения, которое определяется условиями проведения процесса. На этой стадии выполняется уравнения Коттрелла.

(2) Основная стадия заполнения пор металлом. На этой стадии ток увеличивается с течением времени из-за уменьшения длины незаполненной металлом части пор. Длительность этой стадии (t_{fill}) существенно больше, чем длительность первой стадии.

(3) После заполнения пор, металлические нанопроволочки выходят за поверхность матрицы и постепенно вся поверхность АОА покрывается сплошным слоем металла. На этой стадии с течением времени увеличивается эффективная поверхность катода, что приводит к увеличению тока, до тех пор пока вся поверхность не будет покрыта металлом. В дальнейшем ток с течением времени не изменяется.

Величина тока и время заполнения пор зависят от потенциала электрода: чем выше потенциал (перенапряжение катодной реакции), тем больше ток и меньше время заполнения пор.

Ранее [7], было получено аналитическое решение задачи для электроосаждения металла в цилиндрические поры при постоянной по высоте матрицы пористости. Модель описывает только вторую стадию заполнения пор, потому что длительность первой стадии очень мала, а третья стадия обычно не реализуется при получении упорядоченного массива нанопроволочек. В следующей работе [8] был учтен эффект неравномерного заполнения пор и получены численные решения при

различной начальной неравномерности длин пор и величине приложенного потенциала. В указанных работах [7, 8], рассмотрены процессы переноса как внутри поры (изменяющийся с течением времени диффузионный слой L , длина которого равна незаполненной части поры) и внешний диффузионный слой (его толщина δ определяется гидродинамическими условиями в электрохимической ячейке). Полученные ранее решения не могут быть использованы для матриц, пористость которых изменяется по их высоте. Целью настоящей работы является получение решения задачи о заполнении пор, диаметр которых изменяется по толщине матрицы.

В одномерном квазистационарном приближении диффузионный перенос электроактивных ионов описывается следующими соотношениями:

$$c_p = \frac{\bar{j}c_0}{j_0\varepsilon(d-L)} \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right), \quad c_s = \bar{j} \left[\frac{c_0}{j_0\varepsilon(d-L)} \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) + \frac{1}{nDF} \int_{d-L}^d \frac{dz}{\varepsilon(z)} \right],$$

$$\bar{j} = \frac{c_0}{\frac{\delta}{\Gamma \gamma FD} + \frac{c_0}{j_0\varepsilon(d-L)} \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) + \frac{1}{nDF} \int_{d-L}^d \frac{dz}{\varepsilon(z)}} \quad (1)$$

где \bar{j} – средняя по поверхности матрицы плотность тока; $\varepsilon(z)$ – пористость, изменяющаяся по высоте матрицы; D – коэффициент диффузии электроактивных катионов; δ – толщина внешнего диффузионного слоя; c_0 , c_p , и c_s – концентрации катионов металла в объеме раствора, на дне поры и в устье поры, соответственно; n – валентность электроактивных катионов; F – число Фарадея; η – перенапряжение электрохимической реакции; j_0 – плотность тока обмена; α – коэффициент переноса; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Используя соотношения (1) и закон Фарадея, можно получить следующее соотношение для длины незаполненной части поры:

$$\frac{\partial t}{\partial L} = - \frac{\rho_M \left[\varepsilon(d-L) \int_{d-L}^d \frac{dz}{\varepsilon(z)} + \frac{\varepsilon(d-L)\delta}{\Gamma \gamma} + \delta^* \right]}{MDc_0} \quad (2)$$

Решение уравнения (2) осуществлялось с использованием численных методов при следующих значениях параметров: $D = 8 \times 10^{-11}$ м²/с, $\gamma = 7.8$, $\Gamma = 1$, $T = 298$ °К, $c_0 = 600$ моль/м³, $j_0 = 2 \times 10^{-5}$ А/м², $d = 50$ мкм, $\delta = 140$ мкм, $\rho_M = 8900$ кг/м³, $M = 60$, $\alpha = 0.5$, $n = 2$, которые близки к условиям проведения экспериментов [6].

На рис. 1 представлены зависимости изменения длины незаполненной

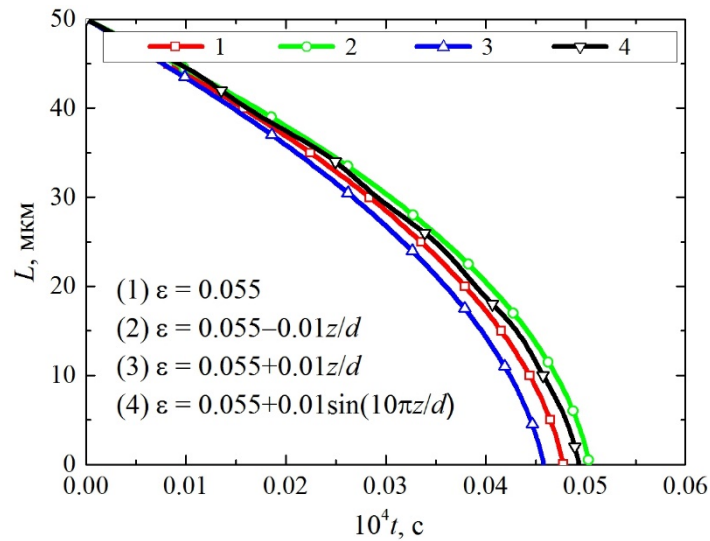


Рис. 1. Зависимость длины незаполненной части пор от времени при перенапряжении $\eta = -1.1$ В

части поры от времени при перенапряжении равном $\eta = -1.1$ В для четырех различных законов изменения пористости матрицы по ее толщине. Из полученных результатов следует, что при уменьшении пористости по толщине матрицы скорость роста нанопроволочек уменьшается, и, наоборот, при увеличении пористости матрицы по ее толщине – скорость роста нанопроволочек увеличивается.

Это объясняется тем, что в первом случае в процессе заполнения пор средняя пористость незаполненных частей пор с течением времени уменьшается, а, следовательно, увеличивается сопротивление диффузионному переносу ионов. Во втором случае наблюдается обратная картина – средняя пористость в процессе электроосаждения увеличивается, а сопротивление диффузионному переносу электроактивных ионов уменьшается. Интересно, что при периодическом изменении пористости матрицы (кривая 4 на рис. 1) общее время заполнения пор матрицы увеличивается.

На рис. 2 представлены зависимости изменения плотности тока от времени при разных значениях перенапряжения для тех же законов изменения пористости, что и на рис. 1. При меньшем перенапряжении (рис. 2а) изменение пористости хотя и оказывает влияние на величину плотности тока – при увеличении средней пористости незаполненной части поры плотность тока увеличивается, но влияние это сравнительно мало. Относительное изменение плотности тока имеет такой же порядок, что и относительное изменение пористости. Для рассматриваемых случаев относительное изменение плотности тока не превышает 25 %. При увеличении перенапряжения до $\eta = -1.1$ В влияние изменения пористости на плотность тока значительно усиливается – относительное изменение плотности тока может достигать 100 % и более.

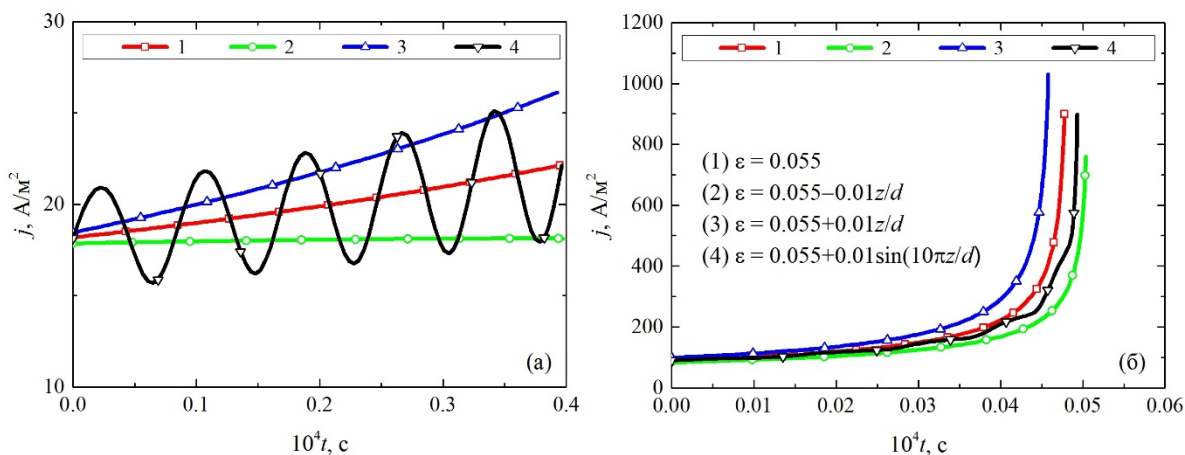


Рис. 2. Зависимости плотности тока от времени при различном перенапряжении (а) $\eta = -0.9$ В, (б) $\eta = -1.1$ В

Полученные зависимости скорости заполнения пор, плотности тока, концентрации катионов на поверхности растущего осадка могут быть использованы для определения рациональных условий получения нанопроволочек при электроосаждении металла в поры матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Базовая часть госзадания, проект 1096).

Библиографический список

1. Searson P.C., Cammarata R.C., Chien C.L. Electrochemical processing of metallic nanowire arrays and nanocomposites // *Journal of electronic materials*. 1995. V. 24. P. 955-960.
2. Proenca M.P., Sousa C.T., Ventura J., Vazquez M., Araujo J.P. Ni growth inside ordered arrays of alumina nanopores: Enhancing the deposition rate // *Electrochimica Acta*. 2012. V. 72. P. 215-221.
3. Xu C.-L., Li H., Zhao G.-Y., Li H.-L. Electrodeposition and magnetic properties of Ni nanowire arrays on anodic aluminum oxide/Ti/Si substrate // *Applied Surface Science*. 2006. V. 253. P. 1399-1403.
4. Li L., Zhang Y., Li G., Wang X., Zhang L. Synthetic control of large-area, ordered bismuth nanowire arrays // *Materials Letters*. 2005. V. 59. P. 1223-1226.
5. Chen Y., Yang Y., Chen X., Liu F., Xie T. Orientation-controllable growth of Sb nanowire arrays by pulsed electrodeposition // *Materials Chemistry and Physics*. 2011. V. 126. P. 386-390.
6. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov D.I., Lukashin A.V., Chen S.-F., Liu C.-P., Tsirlina G.A. Tuning the microstructure and functional properties of metal nanowire arrays via deposition potential // *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56. P. 2378-2384.

7. Bograchev D.A., Volgin V.M., Davydov A.D. Simple model of mass transfer in template synthesis of metal ordered nanowire arrays // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 96. P. 1-7.

8. Bograchev D.A., Volgin V.M., Davydov A.D. Simulation of inhomogeneous pores filling in template electrodeposition of ordered metal nanowire arrays // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 112. P. 279-286.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСИСТЕМ ФЕРРОМАГНИТНЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК – ПАРАМАГНИТНЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК

Ю.Ф. Головнев¹, А.Б. Лаковцев², Д.А. Нургулеев¹

¹ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, physics@tspu.tula.ru

²ЗАО "Тулаторгтехника", г. Тула, Россия, alex_lak@ramler.ru

Перспективным направлением применения тонкопленочных структур на основе халькогенида европия является их использование в качестве запоминающей среды при термомагнитной записи информации, которая основана на переводе в новое магнитное состояние локальных участков пленки путем нагревания лазерным лучом. Данный принцип позволяет осуществить запись информации с плотностью вплоть до 10^{11} бит/см². Считывание информации основывается на эффектах Керра и Фарадея. В свою очередь удаление информации может осуществляться переменной магнитного поля на обратное. Заметим, что малое поглощение и невысокая теплоемкость халькогенидов так же определяют ее в качестве запоминающей среды.

Устройства СВЧ-электроники на основе халькогенида свинца и европия могут составить серьезную конкуренцию устройствам на основе ферритов, работающим при низких температурах. Серьезным основанием для этого является малая кристаллическая анизотропия, высокая намагниченность насыщения и малые диэлектрические потери [1-9].

В исследуемой сверхрешетке EuS/PbS реализуется идея "широкозонного окна", которая позволяет благодаря наличию высокого потенциального барьера на границе полупроводников, практически свести к нулю сквозное токопрохождение электронов и дырок. Это обстоятельство позволяет создать транзисторы с отсутствием рекомбинации в эмиттере. Более того, реализация этого эффекта позволяет значительно расширить и точно контролировать спектральную область солнечных элементов и фотодетекторов и повысить эффективность светодиодов.

Рассматриваемая сверхрешетка может найти применение в каскадных лазерах, в которых излучение возникает в результате внутризонных переходов электронов между уровнями квантовых ям, а также фотоприемниках далекого инфракрасного излучения, работающих на эффекте фотопроводимости, обусловленной фотопереходами электронов из квантовых ям сверхрешетки в непрерывный спектр.

Полупроводниковые лазеры среднего инфракрасного диапазона находят практическое применение в области телекоммуникации и локации. Широкое применение находят длинноволновые лазеры в инфракрасной спектроскопии и медицине. Известно, что высокоэнергетические лазеры используют в качестве хирургического инструмента – это так называемый световой скальпель. Низкоэнергетические лазеры, каковыми являются полупроводниковые лазеры, используются в фото динамической терапии и лазеротерапии.

Более того, сочетание магнитных и полупроводниковых свойств в одном материале позволят создать принципиально новые приборы быстродействующей электроники. Их работа основывается на взаимодействии дрейфующих носителей заряда с бегущими спиновыми волнами. Это делает возможным использование таких систем как в качестве усилительных, так и генерирующих.

Из-за того, что концентрация носителей тока в ферромагнитном полупроводнике на несколько порядков меньше, чем в ферромагнитных металлах, а, следовательно, туннелирование через ферромагнитный полупроводниковый барьер энергетически выгоднее, чем сквозь ферромагнитный металл, определяет возможность создания на их основе магнитоуправляемого диода, обратное пробойное напряжение которого можно регулировать внешним магнитным полем.

Сверхрешетка PbS-EuS "идеально" подходит для реализации в ней спинового токопереноса, и, следовательно, создания на ее основе спиновых фильтров, инжекторов, одноэлектронных логических структур для информатики и так далее. Ведь основная сложность при создании приборов на основе спиновой инжекции это подбор пары ферромагнитный полупроводник – полупроводник, которая характеризовалась бы 100% спиновой поляризацией носителей в ферромагнитном полупроводнике и большой степенью спинового расщепления электронных уровней полупроводника. Заметим, что использование структур ферромагнитный металл – полупроводник в спинтронных устройствах малопродуктивно в силу того, что пренебрежимо мала вероятность осуществления спинового транспорта из ферромагнитного металла в полупроводник.

Увеличение энергии связи, силы осциллятора экситона в наноструктурах и усиление кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, образующими экситон в двумерной структуре

парамагнитный полупроводник – ферромагнитный полупроводник позволяет создавать приборы, действие которых основано на физических процессах, определяемых экситонными состояниями. Прикладывая внешнее напряжение к квантовой яме или множественным квантовым ямам можно модулировать интенсивность света на частоте экситонного перехода за счет изменения поглощения. Подобная структура может одновременно быть как оптическим модулятором, так и детектором излучения. На ее основе возможно построение фазовращателей, переключателей и бистабильных элементов, где могут быть успешно использованы свойства экситонного газа. Кроме того, рассматриваемые гетероструктуры являются наиболее перспективными с точки зрения получения в них устойчивого БК из экситонов. Результаты данного исследования могут найти применение при проектировании устройств спиновой информатики и магнитомикроэлектроники, экситонных и спиновых транзисторов, лазеров и других устройств, в которых могут быть использованы свойства когерентного экситонного излучения.

Библиографический список

1. Силин А.П. Полупроводниковые сверхрешетки // УФН. 1985. Т. 147, вып. 3. С. 485-521.
2. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. Т. 1. 415 с.
3. Лозовик Ю.Е. Сильные корреляции и новые фазы в системе экситонов и поляритонов, поляритонный лазер // УФН. 2009. Т. 79, вып. 3. С. 309-313.
4. Osipov V.V., Viglin N.A., Samokhvalov A.A. Spin injection in the FS/S structures as the base for the millimeter and submillimeter range // Proc. of the 1-st Intern. Symp. on the spintronics. Berlin, 2000. P. 18.
5. Асеев А.Л. Одноэлектронные устройства на основе эффектов электронной интерференции и кулоновской блокады // Информационные технологии и вычислительные системы. 2000. № 2. С. 67.
6. Вдовин О.С., Котелков В.Н., Рожков В.А. Пленки оксидов редкоземельных элементов в МДМ- и МДП- структурах. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1983. 159 с.
7. Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л., 1973. 304 с.
8. Мусихин С.Ф. Спектры оптического поглощения сверхрешеток PbS/C с участием фононов // ФТП. 2000. Т. 34, вып. 11. С. 1380-1384.
9. Яковлев Ю.М., Меркулов А.И. Магнитные полупроводники для устройств функциональной электроники // Обзоры по электронной технике. Материалы. 1983. В. 9. С. 68-79.

АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДВОЙНОЙ КВАНТОВОЙ ЯМЫ EuO-SrO-EuO

Ю.Ф. Головнев, Д.А. Нургулеев

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, physics@tspu.tula.ru

Пусть триплетные (магнитные) экситоны в наногетеросистеме EuO-SrO-EuO рекомбинируют вблизи $k=0$ со временем τ и задают форму экситонной линии фотолюминесценции. Известно, что наиболее быстрым процессом является локализация экситонов на флуктуациях гетероперехода EuO-SrO с характерным временем до нескольких пикосекунд [1], что может дать стоксовский сдвиг линии люминесценции. Это требует проведения анализа населенности спин-расщепленных состояний триплетных экситонов для значения молекулярного поля $\vec{H}_{\text{mol}} \approx 3\text{Тл}$ на основе кинетической модели с учетом межъямной релаксации экситонов.

Неравновесное состояние экситонных электронов будет описываться функцией распределения $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$. Отклонение от равновесного состояния вызывается прежде всего оптическим возбуждением, а также туннелированием экситонных электронов в соседнюю яму. Тогда для неравновесных систем энергия Ферми μ заменяется квазиуровнем μ^* , а концентрация электронов в области дна зоны проводимости E_C задается формулой [2]:

$$n = N_C e^{\frac{E_C - \mu^*}{kT}}, \quad (1)$$

где N_C – концентрация электронов в области E_C , T – абсолютная температура, а k – постоянная Больцмана. Когда ширина запрещенной зоны E_g больше 0,5 эВ, рекомбинация пары электрон-дырка ($e-h$) будет происходить через какие-либо состояния в этой зоне, а в нашей наногетеросистеме EuO-SrO-EuO через $4f^7$ -уровни, которые называют "донорной примесью" с концентрацией поляризованных электронов $N_i \approx 10^{26} \text{м}^{-3}$ [3]. Пусть после оптического возбуждения уровень энергии E_i не занят электроном e (на нем образовалась дырка h), а вероятность его захвата равна c_e . Наоборот, вероятность перехода электрона e с уровня E_i на энергетический уровень в экситонной зоне, которая находится под дном зоны проводимости E_C , равна l_e . В этом случае между c_e и l_e есть определенная связь [4]:

$$\frac{l_e}{c_e} = e^{\frac{E - E_i}{kT}}. \quad (2)$$

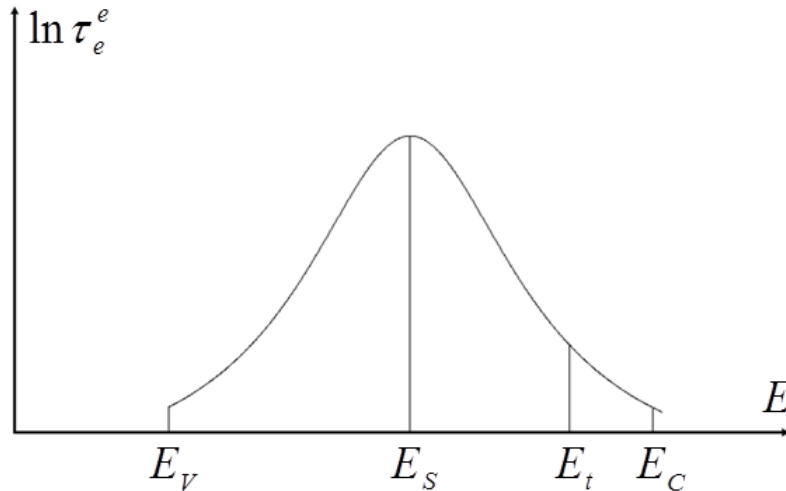


Рис. 1. Зависимость $\ln \tau_e^e$ от энергии E в области запрещенной зоны E_g . E_C – дно зоны проводимости, E_V – потолок валентной зоны, E_s – середина зоны E_g , E_t – положение $4f^7$ -зоны

Исходя из этого соотношения, можно показать, что $\frac{l_e}{c_e} = \frac{\tau_e^e}{\tau_e^h}$, где τ_e^e – время захвата одного электрона, а τ_e^h – время захвата одной дырки. Используя формулу (2), получим

$$\ln \tau_e^e = \ln \tau_e^h - \frac{E - E_t}{kT}. \quad (3)$$

Графическую зависимость времени захвата электрона дыркой, находящейся в $4f^7$ -зоне от энергии E можно показать на схеме (рис. 1).

На время жизни неравновесных носителей заряда (экситонных электронов) влияют тип и концентрация таких электронов ($N_t \approx 10^{26} \text{ м}^{-3}$) на $4f^7$ -уровнях, а также их расположение в запрещенной зоне E_g . Как следует из эксперимента [3], можно считать, что E_t располагается между серединой запрещенной зоны E_s и дном зоны проводимости (рис. 1).

Отличительной особенностью рассматриваемой модели является большое время жизни триплетных экситонов. Оно на три порядка превышает этот параметр у синглетных экситонов. Оказывается, время жизни τ_e^e максимально в собственных полупроводниках и равно времени захвата заряда в сильно легированном полупроводнике, а в EuO, как известно, $N_t \approx 10^{26} \text{ м}^{-3}$. Наибольшим такое время жизни будет в $p-n$ переходе [3-4]. Эти уточнения предусмотрены на графике.

Для определенности "донорная примесь" ($4f^7$ -зона) расположена между серединой запрещенной зоны и дном зоны проводимости. В этом случае зависимость $\ln \tau_e^e$ от энергии E будет выглядеть, как показано на рис. 2.

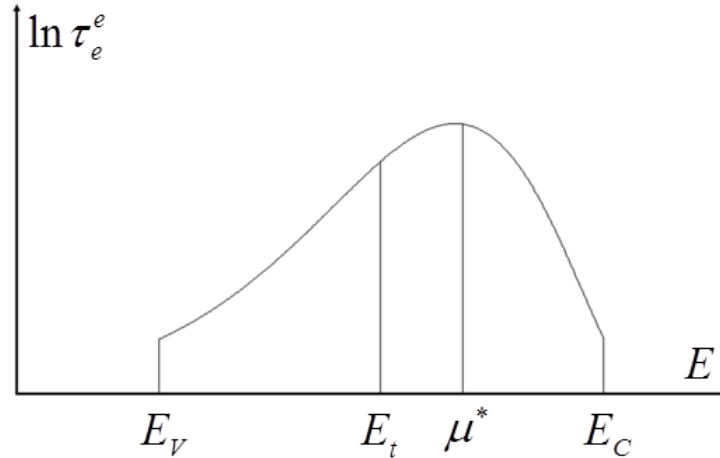


Рис. 2. Зависимость $\ln \tau_e^e$ от энергии E для триплетных экситонных электронов в зоне E_g . E_C и E_V – дно и потолок зоны проводимости и валентной зоны соответственно, E_t – положение $4f^7$ -зоны, μ^* – квазиуровень Ферми

На основе кинетической модели, которая учитывает межъямную релаксацию экситонных электронов, будет давать описание экспериментальной ситуации. Уравнение для этой модели только в случае σ^+ -поляризации имеет вид:

$$n_t^+ = G^+ - n^+ \left(\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{sr}} + \frac{1}{\tau_t} \right), \quad (4)$$

где $n_t^+ = \frac{dn^+}{dt}$, а величина n_t^+ соответствует населенности состояний триплетных экситонов для σ^+ -поляризации, G^+ – скорость генерации экситонов, τ_t – учитывает туннелирование экситонных электронов в молекулярном поле ~ 3 Тл, $\tau_r, \tau_{sr} \approx 100$ пс, $\tau_{sr} = 40$ пс – время спиновой релаксации [5]. Результаты расчетов в этой модели требуют адекватного описания генерации триплетных экситонов G^+ . Для стационарного случая и выборе τ_t при $H_{\text{мол}} \approx 3$ Тл получаем лоренциан

$$\frac{1}{\tau_t(H)} = \frac{7 \cdot 10^{-3}}{H(H-6)+11}. \quad (5)$$

Обсудим физические причины роста туннелирования при $H_{\text{мол}} \rightarrow 6$ Тл. Возможными механизмами межъямной релаксации являются упругое и квазиупругое рассеяния на дефектах интерфейса. Экситонные электроны могут упруго туннелировать в хвост локализованных экситонных состояний и вероятность этого пропорциональна плотности локализованных состояний и возрастает в приближении ко дну зоны свободных экситонов. При этом время туннелирования меняется на порядок.

Анализ показывает важность экситонных эффектов в процессах межъямной релаксации экситонных электронов и направление туннелирования определяется значением энергии экситонного перехода, а не уровнем энергии состояний электронов. Однако на сегодня можно сказать, что ответа на вопрос о природе туннелирования в наноструктурах EuO-SrO-EuO для небольшой туннельной связи нет.

Библиографический список

1. Bacher G. Relaxation of hot excitons in inhomogeneously broadened $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}/\text{ZnSe}$ nanostructures / G. Bacher, R. Spiegel, T. Kummell, O. Breitwieser, A. Forchel, B. Jobst, D. Hommel, G. Landwehr // Phys. Rev. B, 1997. Vol. 56, Iss. 11. PP. 6868-6870.

2. Киреев П.С. Физика полупроводников. М.: Высшая школа, 1975. 584 с.

3. Выращивание гетероэпитаксиальных структур EuO/Si и EuO/SrO/Si методом молекулярно-пучковой эпитаксии / П.Е. Тетерин, Д.В. Аверьянов, Ю.Г. Садофьев, О.Е. Парфенов, И.А. Лихачев, В.Г. Сторчак // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49, вып. 1. С. 134-137.

4. Тетерин П.Е. Исследование структурных и функциональных свойств тонкопленочных слоев монохалькогенидов редкоземельных металлов, выращенных методом импульсного лазерного осаждения. Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. М., 2013. 20 с.

5. Зайцев С.В., Бричкин А.С., Дорожкин П.С., Bacher G. Релаксация экситонов в полумагнитных асимметричных двойных квантовых ямах. // ФТП, 2008. Т. 42, вып. 7. С. 831-845.

ГИГАНТСКОЕ СПИНОВОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ В НАНОСЛОЕ EuO

Ю.Ф. Головнев, Д.А. Нургулеев

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, physics@tspu.tula.ru

С понижением температуры до точки Кюри нанослой EuO переходит в ферромагнитное состояние. При облучении в нем образуются триплетные (магнитные) экситоны с переходом $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(^7F)5d_{(t_{2g})}$. Для понимания механизма образования таких экситонов и обменного взаимодействия между носителями заряда и локализованными магнитными моментами Eu необходимо провести анализ зонной структуры

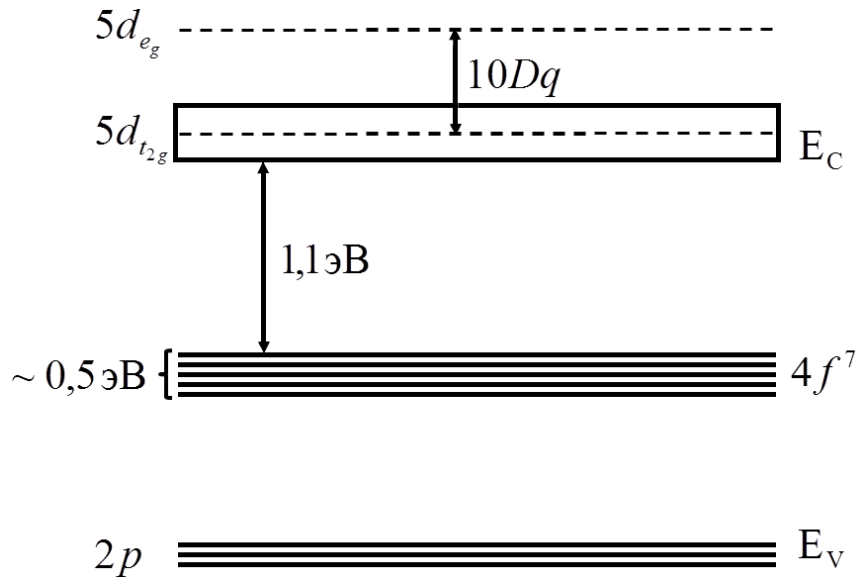


Рис. 1 Энергетические уровни EuO. E_C – дно зоны проводимости, E_V – потолок валентной зоны, $4f^7$ – уровни в запрещенной зоне, $10Dq$ – расщепление d -уровней полем Бете

EuO. Энергетические уровни этого ферромагнитного полупроводника определены из оптических и фотоэмиссионных измерений. Установлено, что дно зоны проводимости образовано $5d_{t_2g}$ -состояниями катионов, а валентная зона из $2p$ -орбиталей анионов. Важно отметить – в зазоре между ними находятся $4f^7$ -уровни. Они располагаются, как донорная примесь, ниже дна зоны проводимости на 1,1эВ (рис. 1).

Как следует из эксперимента эффект красного смещений для EuO составляет 0,5эВ, а энергетическая разница для $4f^7$ -зон со спином (\uparrow) и со спином (\downarrow) равна 6эВ [1-2]. Оптическое возбуждение EuO создает на катионе Eu^{2+} триплетный экситон Френкеля малого радиуса. Полный магнитный момент $4f^7$ -зоны, которая находится в запрещенной зоне EuO равен $J = 7/2$, т.к. орбитальный момент практически равен нулю. Тогда основным состоянием триплетного экситона будет экситон на тяжелой дырке в $4f^7$ -полосе [3].

Влияние ферромагнитного порядка на спектральные линии можно свести к рассмотрению эффекта Зеемана в молекулярном поле $\vec{H}_{\text{мол}}$ обменного взаимодействия:

$$H_{\text{мол}} = -\frac{J_{il}\bar{S}_l}{\mu_B}, \text{ действующего на } \vec{S}_l, \quad (1)$$

где μ_B – магнетон Бора, \vec{S}_l – операторы спина соседних ионов Eu^{2+} , замененные их средним значением \bar{S}_l в наинизшем состоянии. Спиновое

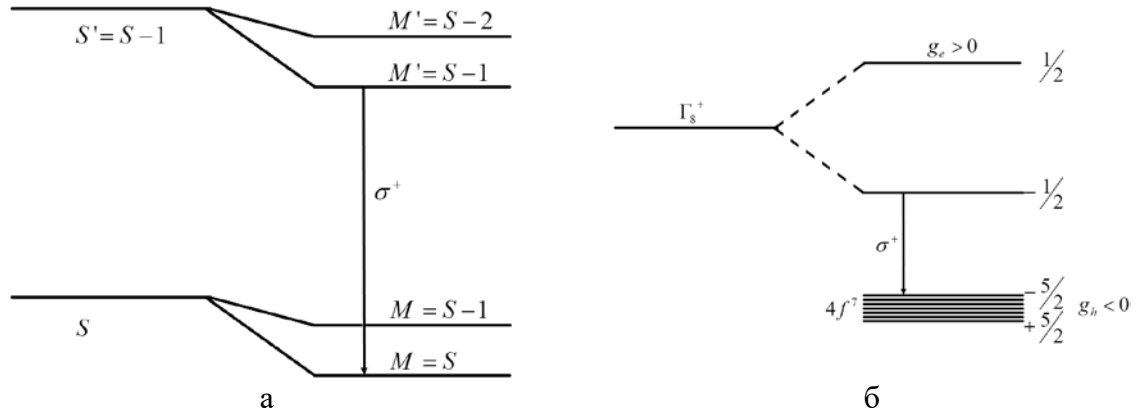


Рис. 2. Зеемановское расщепление основного S и возбужденного $(S-1)$ уровней молекулярным полем $\vec{H}_{\text{мол}}$ (а) и оптический переход σ^+ в том поле (б)

вырождение основного состояния i -го иона снимается полем $\vec{H}_{\text{мол}}(i)$ вследствие зеемановского расщепления

$$\hat{H} = 2\mu_B \vec{S}_i \vec{H}_{\text{мол}}(i). \quad (2)$$

Для возбужденного состояния обменный интеграл будет иметь другое значение

$$\hat{H}' = E_i + 2\mu_B \vec{S}'_i \vec{H}'_{\text{мол}}(i). \quad (3)$$

Здесь $\vec{H}'_{\text{мол}}(i) = -J'_{il} \vec{S}_i / 2\mu_B$, а E_i – энергия возбуждения экситона в парамагнитной фазе. Зеемановское расщепление $2\mu_B \vec{H}'_{\text{мол}}$ много больше для EuO спин-орбитального взаимодействия и поэтому последним пренебрегаем. Зеемановское расщепление основного и возбужденного состояний иона Eu^{2+} представлено на схеме (рис. 2).

При анализе действия молекулярного поля $H_{\text{мол}} \approx 10^6 \text{ Э}$ получается нормальный зеемановский триплет $(\omega_0 - \Delta\omega_0)$, ω_0 , $(\omega_0 + \Delta\omega_0)$, т.е. наблюдаются лишь компоненты: линия с частотой ω_0 и две симметрично расположенные относительно нее линии с частотами $\omega_0 + \Delta\omega_0$ и $\omega_0 - \Delta\omega_0$, т.к. для магнитного квантового числа m имеется правило отбора $\Delta m = 0, \pm 1$. Величина смещения равна

$$\Delta\omega_0 = \frac{eH_{\text{мол}}}{2m_e c}, \quad (4)$$

где e – заряд электрона, m_e – масса электрона и c – скорость света. Оценим величину расщепления компоненты $\Delta\lambda$:

$$|\Delta\lambda| = \frac{\pi e H_{\text{мол}}}{m_e \omega} \approx 20 \text{ \AA}. \quad (5)$$

Этот эффект можно наблюдать, когда магнитное расщепление линий будет больше мультиплетного расщепления.

В молекулярном поле (1) обменного взаимодействия спектральные линии триплетных экситонов будут разделяться на две противоположно поляризованные компоненты σ^+ и σ^- . В ферромагнитном нанослое EuO спиновое магнитное расщепление обусловлено сильным обменным $d-f$ -взаимодействием между носителями заряда (e и h) и локализованными магнитными ионами Eu^{2+} . Это и приводит к гигантским значениям расщепления. Так, при $H_{\text{mol}} \approx 2,42 \text{ Тл}$, когда магнитная длина сравнивается с радиусом экситона и составляет $\sim 6 \text{ нм}$, спиновое расщепление становится порядка 200 мэВ. Его и называют гигантским эффектом Зеемана, которое соответствует большим (~ 100) значениям фактора электрона (g_e) и дырки ($-g_h$). Тогда основное состояние триплетного экситона будет соответствовать переходу с проекцией момента $-5/2$ и нижним состоянием зоны проводимости со спином $S = -1/2$. Быстрая релаксация (спиновая и энергетическая) экситона из возбужденного состояния в основное связана также с обменным взаимодействием, что и должно приводить в эксперименте только к σ^+ -поляризованной компоненте как в случае объемных EuO, так и двумерных (2D) структур.

Библиографический список

1. Капустин В.А. Аномальные явления переноса в халькогенидах европия // Жузе В.П., Смирнов И.А. Редкоземельные полупроводники. Л., 1977. С. 82-104.
2. Метфессель З., Маттис Д. Магнитные полупроводники. М.: Мир, 1972. 404 с.
3. Головнев Ю.Ф. Наноразмерные ферромагнитные гетеросистемы. Тула: ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2007. 262 с.

ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ТРИПЛЕТНЫЕ ЭКСИТОНЫ В НАНОРАЗМЕРНОЙ СИСТЕМЕ EuO

Ю.Ф. Головнев, Д.А. Нургулеев

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, physics@tspu.tula.ru

Анализ триплетных возбуждений в нанослое EuO начнем с гамильтониана в координатном представлении, когда молекулы EuO находятся в узлах \vec{n}_α при температуре ниже точки Кюри:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{n}_\alpha} \hat{H}_{\vec{n}_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta} V_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta}, \quad (1)$$

где $\hat{H}_{\vec{n}_\alpha}$ – гамильтониан молекулы EuO, а $V_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta}$ – оператор парного взаимодействия между молекулами. Собственная функция оператора $\hat{H}_{\vec{n}_\alpha}$, которая включает и спиновые переменные $\varphi_{\vec{n}_\alpha}^{(0)}$, описывает основное состояние молекулы EuO, а функция f -го возбужденного триплетного состояния $\psi_{\vec{n}_\alpha}^{(f)}$. Последняя соответствует энергии возбуждения $E_f(\vec{S})$, где \vec{S} – спин в направлении обменного поля. В представлении вторичного квантования для триплетных возбуждений гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H}_T = \sum_{\vec{S}} \sum_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta} [E_f(\vec{S}) \delta_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta} + M_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta}(f, \vec{S})] B_{\vec{n}_\alpha}^+(f, \vec{S}) B_{\vec{n}_\alpha}(f, \vec{S}), \quad (2)$$

где $E_f(\vec{S})$ – энергия возбуждения с учетом изменения взаимодействия молекулы с соседними при переходе ее в f -ое возбужденное состояние; $B_{\vec{n}_\alpha}^+$ и $B_{\vec{n}_\alpha}$ – операторы Бозе триплетных возбуждений. Далее

$$M_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta} = J_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta}(f, \vec{S}) + K_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta}(f, \vec{S}), \quad \text{где} \quad (3)$$

$$K_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta} = \langle \varphi_{\vec{n}_\alpha}^{(f)}(\vec{S}) \varphi_{\vec{m}_\beta}^{(0)}(0) | V_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta} | \varphi_{\vec{n}_\alpha}^{(0)}(0) \varphi_{\vec{m}_\beta}^{(f)}(\vec{S}) \rangle \quad (4)$$

– матричный элемент резонансного обменного взаимодействия молекул \vec{n}_α и \vec{m}_β .

$$J_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta} = \langle \varphi_{\vec{n}_\alpha}^{(f)}(\vec{S}) \varphi_{\vec{m}_\beta}^{(0)}(0) | V_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta} | \varphi_{\vec{n}_\alpha}^{(0)}(0) \varphi_{\vec{m}_\beta}^{(f)}(\vec{S}) \rangle \quad (5)$$

– матричный элемент резонансной передачи триплетного возбуждения. В операторах $\hat{H}_{\vec{n}_\alpha}^{(0)}$ матричные элементы $J_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta}$ исчезают, т.к. функции относятся к разным спиновым состояниям.

С помощью канонического преобразования путем перехода к экситонному представлению

$$B_{\vec{n}_\alpha}(f, \vec{S}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\alpha} \sum_{\mu=1}^{\sigma} B_{\mu}(f, \vec{S}; \vec{k}) u_{\alpha\mu}(f, \vec{S}; \vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{n}_\alpha}. \quad (6)$$

В (6) $u_{\alpha\mu}$ – унитарная матрица; $\vec{n}_\alpha = \vec{n} + \rho_\alpha$ – вектор, который определяет положение молекулы \vec{n}_α в нанослое EuO; σ – число неэквивалентных молекул в ячейке. Тогда оператор триплетных экситонных состояний будет

$$\hat{H} = \sum_{\mu, \vec{k}} \varepsilon_{\mu}^{(f)}(\vec{S}, \vec{k}) B_{\mu}^+(f, \vec{S}; \vec{k}) B_{\mu}(f, \vec{S}; \vec{k}), \quad (7)$$

где $\varepsilon_{\mu}^{(f)}$ – энергия экситона в зоне μ и волновым вектором \vec{k} , которая соответствует f -му триплетному возбуждению. Матрица $u_{\alpha\mu}$ и энергия $\varepsilon_{\mu}^{(f)}$ определяются системой уравнений

$$\sum_{\beta=1}^{\sigma} \zeta_{\alpha\beta}^{(f)}(\vec{S}, \vec{k}) u_{\alpha\mu}(f, \vec{S}; \vec{k}) = \varepsilon_{\mu}^{(f)} u_{\alpha\mu}, \text{ где } \zeta_{\alpha\beta}^{(f)} = E_f(\vec{S}) + L_{\alpha\beta}^{(f)}(\vec{S}, \vec{k}), \quad (8)$$

$$\text{в которой } L_{\alpha\beta}^{(f)} = \sum_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta} M_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta}^{(f)} \exp[-ik(\vec{n}_\alpha - \vec{m}_\beta)]. \quad (9)$$

Когда матрица не зависит от \vec{k} и имеет значение

$$u_{\alpha\mu} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (10)$$

уравнения (8) получают простые решения

$$E_{\mu}^{(f)}(\vec{S}, \vec{k}) = E_f(\vec{S}) + L_{11}^{(f)}(\vec{S}, \vec{k}) - (-1)^{\mu} L_{12}(\vec{S}, \vec{k}). \quad (11)$$

Теперь явно учтем, что наносистема EuO находится в обменном поле

$$\vec{H}_{o\bar{o}} = -\frac{J_{il}\vec{S}_l}{\mu_B}, \quad (12)$$

которое действует на спины \vec{S}_i . В (12) μ_B – магнетон Бора, \hat{S}_l – операторы спина соседних ионов Eu^{2+} , замененные их средними значениями \vec{S}_l в наимизшем состоянии. Спиновое вырождение основного состояния i -го иона снимается этим полем вследствие зеемановского расщепления

$$\hat{H}(i) = 2\mu_B \vec{S}_i \vec{H}_{o\bar{o}}(i). \quad (13)$$

Для возбужденного состояния обменный интеграл имеет другое значение

$$\hat{H}'(i) = E_i + 2\mu_B \vec{S}'_i \vec{H}'_{o\bar{o}}(i), \quad (14)$$

где $\vec{H}'_{o\bar{o}}(i) = -J'_{il}\vec{S}_l/2\mu_B$, а E_i – энергия возбуждения экситона в парамагнитной фазе. Зеемановское расщепление основного и возбужденного состояний иона представлено на схеме (рис. 1). Если

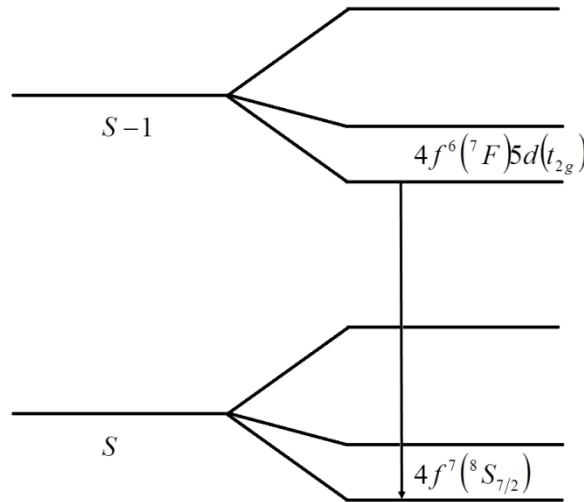


Рис. 1. Зеемановское расщепление основного и возбужденного уровней обменным полем $\vec{H}_{o\bar{o}}$: а) переход $4f^7({}^8S_{7/2}) - 4f^6({}^7F)5d(t_{2g})$; б) величина спина S – в основном состоянии и $S-1$ – в возбужденном состоянии; в) \rightarrow – излучение (рекомбинация триплетного экситона)

в основном состоянии спин иона равен S , то в возбужденном состоянии он равен $S-1$. Тогда оператор энергии возбужденных состояний можно представить в виде

$$\hat{H} = \sum_{\bar{n}_\alpha, f} (\varepsilon_\alpha^f + D_\alpha^f) B_{\bar{n}_\alpha}^+(f) B_{\bar{n}_\alpha}^-(f) + \sum_{\bar{n}_\alpha, \bar{m}_\beta} \sum_{f, 0} M_{\bar{n}_\alpha, \bar{m}_\beta}(f, 0) B_{\bar{n}_\alpha}^+(f) B_{\bar{m}_\beta}^-(0). \quad (15)$$

Здесь $\varepsilon_\alpha^f = \varepsilon_f - \mu_B [(S-1)g_f - Sg_0] \vec{H}_{0\beta}$, а g_0 и g_f – множители Ланде для основного и возбужденного состояний. D_α^f – изменения, связанные с переходом в f -ое состояние иона Eu^{2+} с соседями. Они также определяются интегралом обменного взаимодействия $J_{\bar{n}_\alpha, \bar{m}_\beta}(f)$

$$D_\alpha^f = \sum_{\bar{n}_\alpha, \bar{m}_\beta} J_{\bar{n}_\alpha, \bar{m}_\beta}(f), \quad J_{\bar{n}_\alpha, \bar{m}_\beta}(f) = J_{df} = 787 \text{см}^{-1} \quad (16)$$

для $4f^7 - 4f^6 5d$ -перехода, а пик поглощения идентифицируется как триплет [1, 2]

В уравнении (15) $M_{\bar{n}_\alpha, \bar{m}_\beta}(f, f) = \langle \varphi_{\bar{n}_\alpha}^f \varphi_{\bar{m}_\beta}^0 | V_{\bar{n}_\alpha, \bar{m}_\beta} | \varphi_{\bar{m}_\beta}^f \varphi_{\bar{n}_\alpha}^0 \rangle$ – матричный элемент перехода f -го возбуждения с иона \bar{m}_β на ион \bar{n}_α . Он характеризует обменное взаимодействие возбужденного иона Eu^{2+} с невозбужденным, что зависит от перекрытия волновых функций ионов.

Возбужденные состояния образуют систему уравнений, определяемых гамильтонианом, который с помощью канонического преобразования $B_{k\alpha}(f) = \sum_{\mu} u_{\mu\alpha}(f, \vec{k}) A_{\vec{k}\mu}^+(f)$ имеет диагональный вид

$$\hat{H}_f = \sum_{\vec{k}\mu} \varepsilon_\mu(f, \vec{k}) A_{\vec{k}\mu}^+(f) A_{\vec{k}\mu}^-(f). \quad (17)$$

Энергии $\varepsilon_\mu(f, \vec{k})$ и матричные элементы $u_{\mu\alpha}(f, \vec{k})$ можно найти из системы уравнений

$$\sum_{\beta} \{ \zeta_{\alpha\beta}(f, \vec{k}) - \delta_{\alpha\beta} \varepsilon_\mu(f, \vec{k}) \} u_{\mu\beta}(f, \vec{k}) = 0. \quad (18)$$

Оператор (17) позволяет определить энергии коллективных возбуждений в нанослое EuO . Каждому возбужденному состоянию f иона соответствует σ экситонных зон с индексом $\mu = 1, 2, \dots, \sigma$. В одной зоне будет N подуровней, которые определяются значениями \vec{k} .

Для операторов электродипольного взаимодействия света с EuO имеем

$$\hat{H}^{(e)} = N^{\frac{1}{2}} \sum_{f, \mu, \vec{k}} (\hbar\omega)^{-1} \varepsilon_f (\vec{E} \vec{D}_\mu^{(e)}(f, \vec{k})) A_\mu^+(f, \vec{k}) e^{-i\omega t} + \text{э.с.}, \quad (19)$$

а для магнитодипольного получим

$$\hat{H}^{(m)} = N^{\frac{1}{2}} \sum_{f, \mu, \vec{k}} (\hbar\omega)^{-1} \varepsilon_f (\vec{H} \vec{D}_\mu^{(m)}(f, \vec{k})) A_\mu^+(f, \vec{k}) e^{-i\omega t} + \text{э.с.} \quad (20)$$

Здесь

$$\vec{D}_\mu^{(e)} = \sum_{\bar{n}_\alpha} \vec{d}_{\bar{n}_\alpha}^-(f) u_{\mu\alpha}^*(f, \vec{k}) e^{-i\vec{k}\bar{n}_\alpha} \quad (21)$$

– электрический дипольный момент перехода в состояние с \vec{k} μ -й экситонной зоны, а

$$\vec{D}_\mu^{(m)} = \mu_B \sum_{\vec{n}_\alpha} \left(L_{\vec{n}_\alpha}(f) + 2\vec{S}_{\vec{n}_\alpha}(f) \right) \mu_{\mu_\alpha}^*(f, \vec{k}) e^{-i\vec{k}\vec{n}_\alpha} \quad (22)$$

– магнитный дипольный момент перехода.

Поглощение света нанослоем EuO происходит при выполнении закона сохранения энергии $\hbar\omega = \varepsilon(\vec{k})$ и импульса экситона $\hbar\vec{k}$ и фотона $\hbar\vec{q}$, т.е. в каждой зоне возбуждается один подуровень с \vec{k} , а волновой вектор света равен \vec{q} . Тогда для видимой части спектра $qa \ll 1$ и в (21) – (22) можно считать $k \approx 0$, но при $\vec{k} = 0$ интенсивности возбуждений экситонных полос будут пропорциональны квадратам модулей:

$$W_{\mu f}^{(e)} \sim \left| \left(\vec{E} \vec{D}_\mu^e(f, 0) \right) \right|^2 \text{ и } W_{\mu f}^{(m)} \sim \left| \left(\vec{H} \vec{D}_\mu^m(f, 0) \right) \right|^2, \quad (23)$$

где \vec{E} и \vec{H} – напряженности электрического и магнитного полей возбуждающей световой волны.

Возбужденные состояния зависят от структуры кристалла и от величины и направления обменного поля $\vec{H}_{об} = -\frac{J_{il}\vec{S}_l}{\mu_B}$. Проанализируем примеры с учетом того, что EuO имеет кубическую гранецентрированную решетку симметрии $O_h^5(F_{m3m})$. Электронные состояния иона Eu^{2+} классифицируются по неприводимым представлениям группы O_h^5 , а в основном состоянии Γ_8 ион Eu^{2+} имеет спин $7/2$ и при температуре ниже точки Кюри устанавливается ферромагнитный порядок в обменном поле $H_{об} \approx 10^6 \text{ Э}$. Возбужденное состояние иона Eu^{2+} имеет спин $3/2$, которое двукратно вырождено по орбитальному движению и четырехкратно по спину (рис. 2). Обменное поле снимает вырождение по спину.

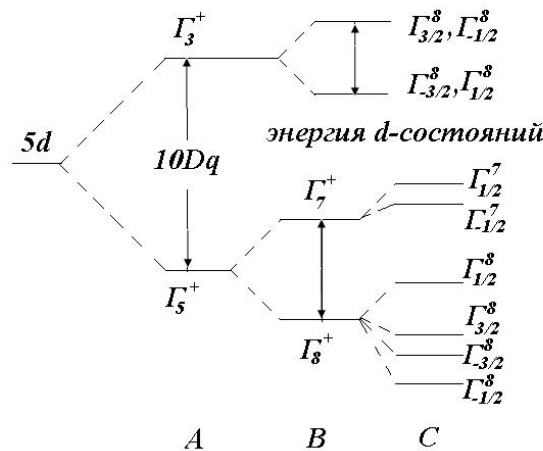


Рис. 2. Структура полос и схема уровней для 5d-состояний в EuO: А – расщепление в кристаллическом поле; В – вследствие спин-орбитального взаимодействия; С – вследствие обмена

Если выполняется условие $\zeta_{11} = \zeta_{22}$, то матрица преобразования u_{μ_α} не зависит от \bar{k} и f и получает достаточно простой вид

$$u_{\mu_\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (24)$$

Тогда вероятности возбуждения состояний с энергиями

$$E_{1,2}(f,0) = \varepsilon_1(f,0) \pm |\zeta_{12}(f,0)| \quad (25)$$

станут согласно (22) и (23) пропорциональны

$$|\bar{H}[\bar{D}_1(f) \pm \bar{D}_2(f)]|^2, \quad (26)$$

где
$$\bar{D}_\alpha(f) = \sum_{\bar{n}} [L_{\bar{n}_\alpha}(f) + 2\bar{S}_{\bar{n}_\alpha}(f)], \quad \alpha = 1, 2. \quad (27)$$

В поле $H_{об} \approx 10^6$ Э спины магнитных ионов Eu^{2+} выстраиваются параллельно и EuO переходит в ферромагнитное состояние, что способствует образованию триплетных экситонов и проявлению коллективных свойств. В этом случае давидовское расщепление исчезает [3].

Библиографический список

1. Головнев Ю.Ф., Лаковцев А.Б. Оптика ферромагнитных наносистем. Тула: ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2012. 272 с.
2. Метфессель З., Маттис Д. Магнитные полупроводники. М.: Мир, 1972. 404 с.
3. Давыдов А.С. Теория твердого тела. М.: Наука, 1976. 639 с.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ PbS-EuS и SmS-EuS

А.В. Ермолов, Ю.Ф. Головнев, Д.А. Нургулеев

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, ermolov@tspu.tula.ru

Характерной особенностью гетероструктур на основе EuS является наличие в барьере узкой $4f\uparrow$ -полосы, что позволяет реализовать механизм резонансного туннелирования по данным локализованным состояниям для выделенного направления спина туннелирующего электрона. В качестве компонента гетеросистемы предлагаются парамагнитные полупроводники SmS и PbS . Использование данных материалов позволяет создавать гетероструктуры с идеальными гетерограницами. В подобных структурах рассеяние электронов на дефектах гетерограницы практически отсутствует, и длина свободного пробега электрона будет определяться

только параметрами материалов, образующих гетеросистему. Для начала остановимся на гетероструктурах PbS-EuS. Единичный гетеропереход сверхрешетки, вследствие различия материалов по таким параметрам, как сродство к электрону, диэлектрические постоянные, концентрации носителей тока, а также при учете спинового расщепления состояний EuS будет, согласно диффузионной модели Андерсона, иметь вид, представленный на рис.1а. [1]. Искривление зон вблизи гетерограницы обусловлено областью объемного приповерхностного заряда и вызвано перераспределением носителей в гетероструктуре при выравнивании уровней Ферми. Согласно правилу общих анионов на энергетической диаграмме гетероперехода валентные зоны образованные из р-состояний аниона (серы) должны находиться на одном уровне. Следует отметить, что валентной зоной в EuS по определению является спин отщепленная полоса 4f-состояний (если ее считать зоной, то она самая верхняя из заполненных), однако, вследствие значительной величины эффективной массы $m_{4f} \gg m_p$, фактически положение уровня Ферми определяется зоной р-состояний аниона. Таким образом, разрыв в расположении зон р-состояний аниона серы, материалов PbS и EuS, наименьший. Согласно работе [2] данный разрыв составляет ~ 15 мэВ и поэтому потенциальный барьер между слоями в сверхрешетке практически равен разрыву в зоне проводимости $V = \Delta E_C$. Очевидно, что и в случае материала SmS данные рассуждения остаются в силе (рис. 1б).

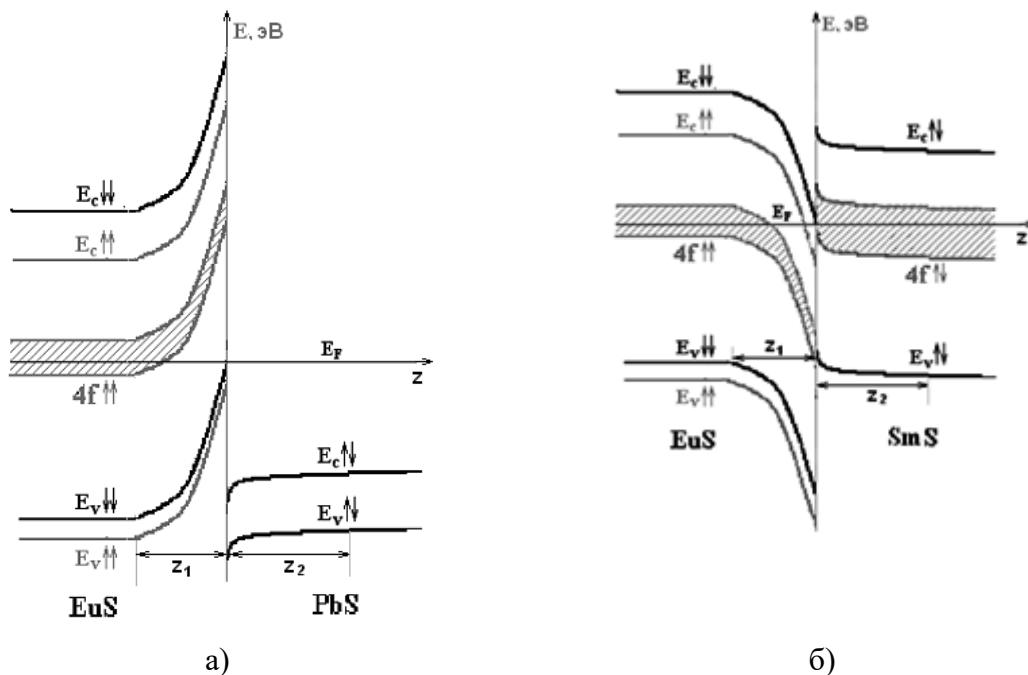


Рис. 1. Качественная энергетическая диаграмма гетеропереходов а) EuS-PbS и б) EuS-SmS. Показано искривление зон вблизи гетерограницы, обусловленное перераспределением электронов с образованием областей объемного приповерхностного заряда z_1 и z_2

Появление спин-расщепленных полос в EuS обусловлено действием внутреннего обменного поля, снимающего спиновое вырождение состояний 4f-зоны. При расщеплении нижняя, полностью заполненная $4f_{\uparrow}$ -полоса, попадает в запрещенную зону, как раз и образуя в барьере узкую $4f_{\downarrow}$ -зону, а пустая верхняя - в зону проводимости (см. рис.2). При низких температурах барьер можно рассматривать как ферромагнитную решетку спинов электронов $4f_{\uparrow}$ -подоболочек ионов Eu^{2+} .

В случае гетероструктур SmS-EuS реализуется несколько иная ситуация. Главное отличие – донорные свойства будут проявлять уже прослойки из парамагнитного SmS. Данное соображение подтверждается тем фактом, что примесь Sm в массивном EuS выступает донором, при этом сам самарий переходит в магнитоактивное состояние $4f^6 \rightarrow 4f^5 + e^-$ [3]. Все основные рассуждения по поводу поведения и положению 4f-состояний материала EuS можно распространить на магнитоактивный SmS, а именно спиновое расщепление состояний $4f^5$ в SmS. Однако величина спинового расщепления в SmS будет меньше чем в EuS, так, что и нижняя частично заполненная $4f_{\uparrow}$ -полоса, и пустая верхняя $4f_{\downarrow}$ -полоса, не выходят за рамки запрещенной зоны (см. рис. 2.)

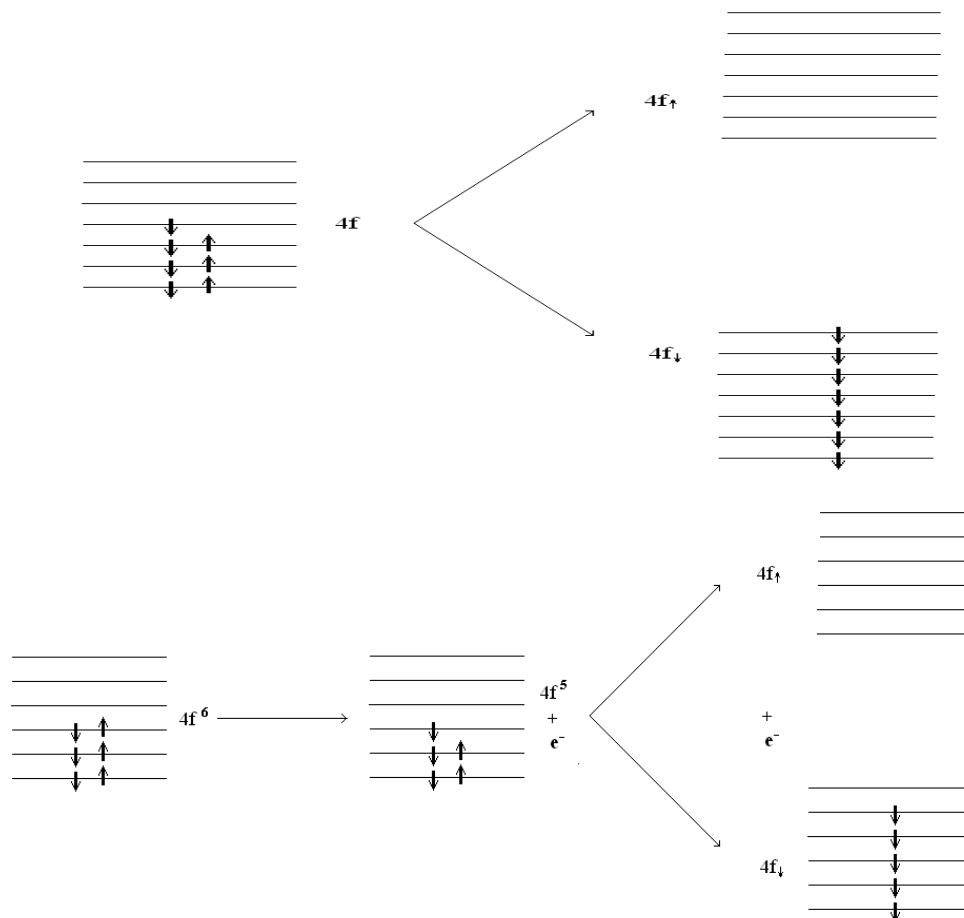


Рис. 2. Снятие спинового вырождения $4f^7$ -состояний моносulfида европия и $4f^6$ -состояний моносulfида самария в ферромагнитном состоянии

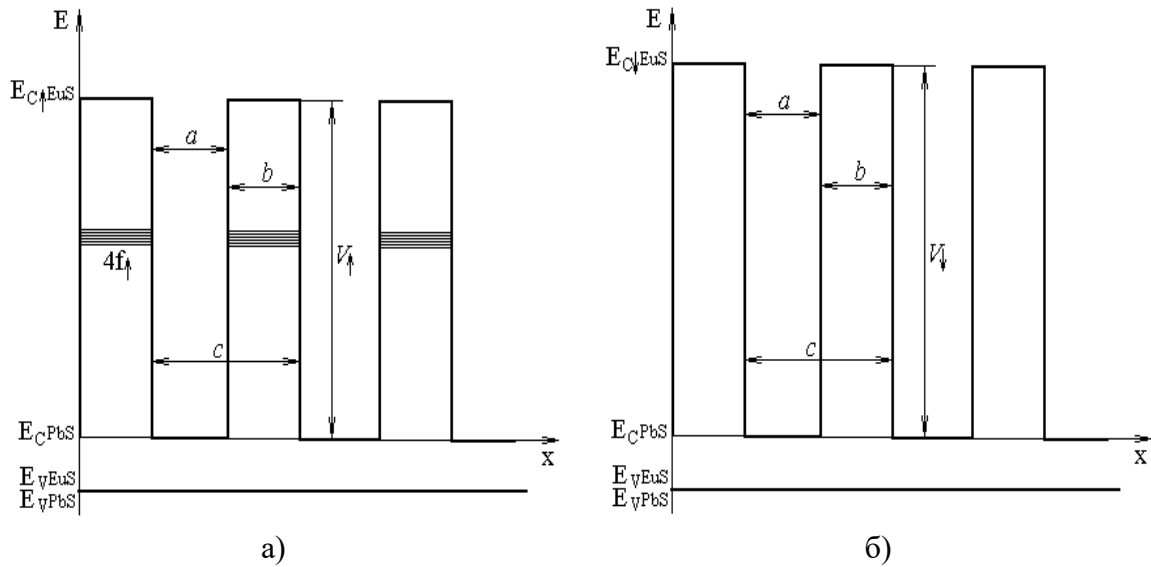


Рис. 3. Отличие профиля сверхрешеточного потенциала V_{SL} для случая направления спина туннелирующего электрона параллельно (а) и антипараллельно (б) моменту $4f\uparrow$ -полосы в сверхрешетке EuS-PbS (без учета искривления зон)

Наличие в барьере спин-отщепленной подзоны, а также ферромагнитное состояние слоев EuS должно оказывать существенное влияние на энергетический спектр сверхрешетки EuS-PbS и ее транспортные свойства (см. рис. 3). Следует отметить, что спиновое расщепление ферромагнитного EuS наблюдается также у зоны проводимости и, в меньшей степени, у зон, образованных из p -состояний аниона S.

Все это приводит к тому, что главный резонансный вклад в проводимость через $4f$ -зону дают только электроны, имеющие соответствующее направление спина.

Уход электронов в случае толщины слоя моносulfида европия b большей размеров областей объемного приповерхностного заряда z_1 на инверсионные состояния EuS, а в обратном случае – в зону проводимости вырожденного EuS должны стабилизировать ферромагнитное состояние этого материала посредством косвенного обмена.

С другой стороны, в донорном слое SmS в этих условиях также будет устанавливаться ферромагнитный порядок, что в целом должно стабилизировать ферромагнетизм системы по сравнению с составляющими ее компонентами. Это обуславливает интерес к подобным гетеросистемам и в свете повышения температуры Кюри монокалькогенидов редких земель.

Таким образом основная трудность описания транспортных свойств гетероструктур PbS-EuS и SmS-EuS связана с наличием в запрещенных зонах массивных полупроводников узких зон $4f$ -состояний. Для корректного расчета туннельной прозрачности подобных гетероструктур

необходимо расширить стандартную модель Кронига-Пенни учетом возможности резонансного и нерезонансного туннелирования по данным состояниям. При этом принципиально возможны два подхода: рассматривать $4f$ -состояния как периодически расположенные в пространстве изолированные атомные состояния или как обобществленные зонные состояния. В первом случае модель близка к приближению сильно связанных электронов, во втором – к приближению почти свободных электронов.

Библиографический список

1. Головнев Ю.Ф., Никольская Л.В. Построение зонных диаграмм гетероперехода методом Андерсона и расчет зонной структуры сверхрешетки PbS-EuS методом эффективной массы // Известия ТулГУ. Математика, механика, информатика. – Т. 10, вып. 3. – С. 31- 40.

2. Головнев Ю.Ф., Парамонов А.В. Механизм образования сверхрешетки ферромагнетик – парамагнетик в гетероструктуре SmS – EuS // Новые магнитные материалы микроэлектроники: Материалы XIX Международной школы-семинара. – М., 2004. – С. 424 - 426.

3. Головнев Ю.Ф., Парамонов А.В. Моделирование и расчет гетероперехода и сверхрешетки на основе моносльфидов самария и европия // Известия ТулГУ. Математика, механика, информатика. – 2004. – Т. 10, вып. 3. – С. 41-47.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНО-НЕОДНОРОДНОГО СОСТОЯНИЯ НА МАГНЕТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МАНГАНИТАХ

Л.И. Королева¹, А.С. Морозов¹, Э.С. Жакина¹,
И.К. Баташев¹, А.М. Балбашов²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, koroleva@phys.msu.ru

²Московский энергетический институт, г. Москва, Россия

Введение

Как известно, интерес к магнитным полупроводникам вызван наблюдавшимися в них гигантскими магнитосопротивлением и объемной магнитострикции в районе температуры Кюри [1-3]. В настоящее время большинство исследователей объясняют эти эффекты существованием в них особых магнитнопримесных состояний – ферронов, теория которых разработана в работах [4-7]. Идея феррона заключается в том, что электрон донора (или дырка акцептора) из-за выигрыша в энергии s - d обмена

создает вокруг примеси ферромагнитную (ФМ) нанообласть. В ферронах кристаллическая решетка сжата [6]. В ФМ полупроводниках ферроны существуют в районе температуры Кюри T_C , где дальний ФМ порядок частично или полностью разрушен, и при дальнейшем повышении температуры быстро разрушаются. В антиферромагнитных (АФМ) полупроводниках повышена электронная плотность около примесей, так что кристалл представляет собой АФМ матрицу, в которой симметрично располагаются ФМ сферы – коллективные ферроны, в которых повышена электронная плотность по сравнению с остальной частью кристалла. Известно, что манганиты представляют собой АФМ ReMnO_3 , легированный Sr, Ca и другими двухвалентными переходными металлами, вокруг которых образуются ФМ нанообласти. В данной работе был поставлен вопрос, как влияет на магнетокалорический эффект в манганитах наличие в них магнитно-двухфазного ФМ-АФМ состояния.

Изменение температуры магнитного материала под действием адиабатического изменения магнитного поля называют магнетокалорическим эффектом (МКЭ). МКЭ является физической основой технологии магнитного охлаждения. Применение магнитного охлаждения приведет к уменьшению глобального потребления энергии и уменьшения химии в домашнем хозяйстве, что необходимо для уменьшения истончения озонового слоя земли, и вскоре может стать альтернативой газового сжатия в холодильной технике. Поэтому в настоящее время много внимания уделяется поиску и изучению материалов, обладающих большим МКЭ при температурах, приближающихся к комнатной.

МКЭ в манганитах мало изучен [8-16]. МКЭ определяется следующим выражением:

$$\Delta T = - \int_0^{H_{\max}} \frac{T}{c(T, H)} \left(\frac{dM}{dT} \right)_H dH, \quad (1)$$

где M – намагниченность и c – теплоемкость. Известно, что изменение магнитной части энтропии ΔS_M при адиабатическом включении магнитного поля записывается в следующем виде:

$$\Delta S_M = (dM/dT)_H dH. \quad (2)$$

В большинстве экспериментальных работ по изучению МКЭ в манганитах величина МКЭ вычислялась из изменения магнитной части энтропии в районе температуры Кюри T_C , то есть при термическом разрушении ферронов. В этих работ не учитывался тот факт, что манганиты – это магнитно-двухфазные полупроводники. Как было показано в нашей работе [14], в этом случае имеется слабая обменная связь между ФМ и АФМ частями образца и поэтому величину МКЭ можно представить в виде:

$$\Delta T = \Delta T_{\text{ФМ}} + \Delta T_{\text{АФМ}}, \quad (3)$$

где $\Delta T_{\text{ФМ}}$ – величина МКЭ ФМ части, а $\Delta T_{\text{АФМ}}$ – величина МКЭ АФМ части образца. Как видно из соотношения (1), МКЭ ФМ части образца положителен, а АФМ – отрицателен. В этом случае МКЭ, оцененный из резкого падения намагниченности в районе температуры Кюри (соотношение 1), будет соответствовать только ФМ части образца, и, следовательно, завышен из-за того, что в нем не учитывается отрицательный вклад АФМ части $\Delta T_{\text{АФМ}}$. Поэтому в манганитах о величине и знаке МКЭ можно судить лишь по прямым измерениям этого эффекта.

Основные результаты и их обсуждение

В нашей работе был изучен ΔT -эффект (как часто называют МКЭ) прямым методом и вычислен их данных по намагниченности в монокристаллических образцах $\text{Sm}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.45$), $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$. С помощью изучения данных нейтронной и электронной дифракции, а также магнитных свойств этих составов было установлено, что составы с $0.45 \leq x \leq 0.5$ содержит кластеров 3-х типов: ФМ, АФМ А-типа и АФМ СЕ-типа, тогда как составы с $0.3 \leq x \leq 0.15$ содержат только кластеры двух первых типов [17]. Прямые исследования МКЭ и намагниченности производились на монокристаллических образцах.

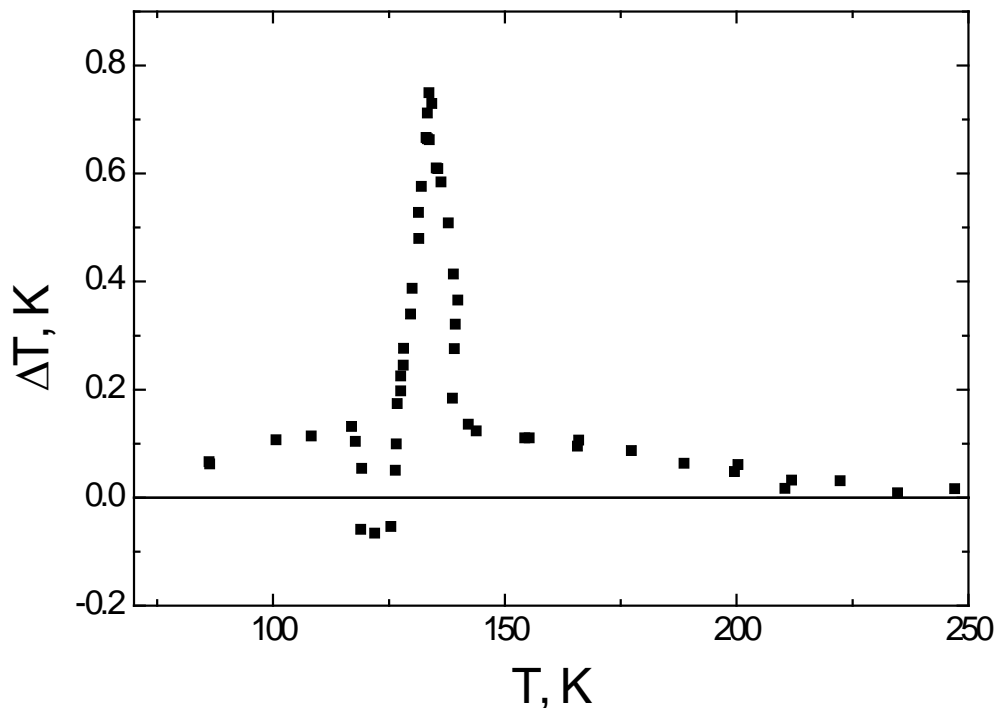


Рисунок 1. Температурная зависимость МКЭ в магнитном поле 14.2 кЭ монокристаллического образца $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, полученная экспериментально

На рис. 1 приводится температурная зависимость $\Delta T(T)$ в магнитном поле 14.2 кЭ состава $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. Из рисунка видно, что имеется максимум при $T_{max} = 143.3$ К, близкой к температуре Кюри 130 К и минимум при $T_{min} = 120$ К с $\Delta T = 0.8$ К в максимуме и $\Delta T = -0.1$ К в минимуме. Очевидно, максимум на кривой $\Delta T(T)$ связан с резким падением намагниченности ФМ кластеров в районе их точки Кюри, тогда как разрушение АФМ упорядочения в кластерах с АФМ упорядочением А-типа вызывает начало маленького минимума. Вполне возможно, что это разрушение АФМ порядка продолжается в районе максимума на кривой $\Delta T(T)$, понижая его и сдвигая в сторону более высоких температур, вследствие чего он наблюдается не в самой температуре Кюри, как в большинстве МКЭ материалов, а выше нее на 17 К. Величина МКЭ была также вычислена из кривых намагниченности. Она приводится в таблице 1. Там же приведены величины МКЭ других изученных нами составов, полученные двумя способами: прямым и вычисленным из намагниченности.

Таблица 1

Значения МКЭ для различных составов манганитов

Состав	T_C , К	T_{NCE} , К	ΔT_{ex} , К	T_{max} (<i>ex</i>), К	ΔT_{th} , К	T_{max} (<i>th</i>), К
$\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	248	148	0,3	256		
$(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$	145		0,11	134,5	8,2	148,6
$\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$	130	240	0,8	133	6,7	138
$\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	87		0,26	127,3	1,2	120

Закключение

Из таблицы видно, что величина МКЭ, полученная прямым методом, много меньше вычисленной из намагниченности. Отсюда следует, что величину МКЭ в манганитах надо определять только прямым методом.

Библиографический список

1. А.И. Абрамович, Л.И. Королева, А.В. Мичурин, ЖЭТФ, **122**, 1063 (2002).
2. Л.И. Королева, Магнитные полупроводники, Изд-во Физического ф-та МГУ, Москва (2003), с. 312.
3. P. Shiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong, Phys, Rev. Lett., **75**, 3336 (1995).
4. Э.Л. Нагаев, ЖЭТФ, 1968, **54**, 228 (1968).
5. E.L. Nagaev, Phys. Rep., **346**, 387 (2001).
6. T. Kasuya, A. Yanase, Rev. Mod. Phys., **40**. 684 (1968).

7. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep., 344, 1 (2001).
8. X.X. Zhang, J. Tajada, Y. Xin et al. Appl. Phys. Lett. **69**, 18, 3596 (1996).
9. Z.B. Guo, Y.W. Du, J.S. Zhu, H. Huang, W.P. Ding, D. Feng. Phys. Rev. Lett. **78**, 1142 (1997).
10. W. Chen, W. Zhong, D. Houn et al. Phys. Lett. **15**, 1, 134 (1998).
11. X. Bohigas, J. Tejada, E. Del Barco, X.X. Zhang, M. Sales. Appl. Phys. Lett. **73**. 392 (1998).
12. V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. J. Magn. Mater. **200**, 1, 44 (1999).
13. X. Bohigas, J. Tejada, M.L. Marinez-Sarrion et. al. J. Magn. Mater. **208**, 1, 85 (2000).
14. Р.В. Демин, Л.И. Королева. ФТТ, **46**. 6, 1051 (2004).
15. А.И. Абрамович, А.В. Мичурин, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. ФТТ, **43**, 4, 687 (2001).
16. А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, Ш.Б. Абдулвагидов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко. Письма в ЖТФ, **32**, 11, 16.
17. В.В. Рунов, Д.Ю. Чернышов, А.И. Курбаков и др., ЖЭТФ, **118**, 1174 (2000).

РАСЧЕТ МИНИЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ЗАКРЫТЫХ КВАНТОВЫХ ЯМ В СВЕРХРЕШЕТКЕ PbS-EuS

Л.В. Никольская, Ю.Ф. Головнев, А.В. Парамонов, Д.А. Нургулеев

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, nicol200280@yandex.ru

На гетеропереходе тонких слоев монохалькогенидов европия и свинца создается достаточно своеобразная энергетическая диаграмма, когда (в случае вырождения) заполненная зона проводимости PbS ограничивается запрещенной зоной EuS, в которой расположена, образовавшаяся вследствие спинового расщепления 4f-состояний внутренним обменным полем, заполненная 4f \uparrow -полоса. Из-за сильной локализации волновых функций 4f-состояния должны носить практически атомарный характер, но взаимодействие через p-состояния аниона приводит к расщеплению 4f-состояний с образованием зоны шириной $\sim 0,54$ эВ [1].

В ряде исследований эту энергетическую полосу причисляют к верхней части валентной зоны, что заведомо неправильно, так как последняя образована 2p-состояниями халькогена серы [2]. Таким образом, при анализе гетероперехода на основе сульфидов европия и свинца и построении его энергетической диаграммы сталкиваются с проблемой

учета взаимодействия состояний $4f_{\uparrow}$ -полосы, попавшей в запрещенную зону EuS , с $6s$ -состояниями зоны проводимости моносulfида свинца. Макроскопически данные состояния $4f_{\uparrow}$ -полосы ограничены областями объемного приповерхностного заряда и оказываются в, так называемой, "закрытой квантовой яме", что обуславливает появление уровней размерного квантования.

С микроскопических позиций непосредственное взаимодействие электронов $4f$ - и $6s$ -оболочек относится к взаимодействию "катион-катион" и прямой переход электрона запрещен правилами отбора. Взаимодействие ионов осуществляется по следующей схеме: $4f_{\text{Eu}} \rightarrow 5d_{\text{Eu}} \rightarrow 3p_{\text{S}} \rightarrow 6s_{\text{Pb}}$, то есть через p -оболочки общего аниона между электронами возбужденного состояния катиона европия и основного состояния катиона свинца. С позиции зонной структуры это соответствует взаимодействию электрона заполненной $4f$ -полосы халькогенида европия с s -состояниями зоны проводимости вырожденного моносulfида, посредством общей валентной зоны и виртуальных состояний пустой зоны проводимости EuS .

Взаимодействие "закрытых квантовых ям", так же как и взаимодействие электронов $4f$ -оболочек ионов европия одного слоя описывается схемой вида: $4f_{\text{Eu1}} \rightarrow 5d_{\text{Eu1}} \rightarrow 3p_{\text{S}} \rightarrow 5d_{\text{Eu2}} \rightarrow 4f_{\text{Eu2}}$, что соответствует взаимодействию электронов заполненных $4f$ -полос слоев халькогенида европия посредством общей валентной зоны и виртуальных состояний пустых зон проводимости EuS .

Таким образом, на положение уровней размерного квантования "закрытой квантовой ямы" оказывают влияние два механизма взаимодействия:

1. "закрытая квантовая яма" \rightarrow валентная зона \rightarrow яма;
2. "закрытая квантовая яма" \rightarrow валентная зона \rightarrow "закрытая квантовая яма",

и, таким образом, в рамках приближения сильной связи необходимо учитывать уже взаимодействие и между вторыми соседями. Все это приводит к тому, что уровни размерного квантования "закрытой квантовой ямы" будут уширяться в минизоны. Заполнение данных минизон приводит к периодическому изменению магнитного момента sulfида европия в соответствии с правилами Гудинафа-Канамори (рис. 1).

Таким образом, особенности зонной структуры рассматриваемой сверхрешетки связаны с тем, что составляющий слой EuS одновременно оказывается и барьером, и квантовой ямой, образованной $4f^7$ – полосой, которая находится в запрещенной зоне и потому является закрытой. Меняя толщину слоев EuS (барьеров) можно изменить ширину минизон в закрытых ямах, а с изменением ширины ям (в слое PbS) возможен подбор

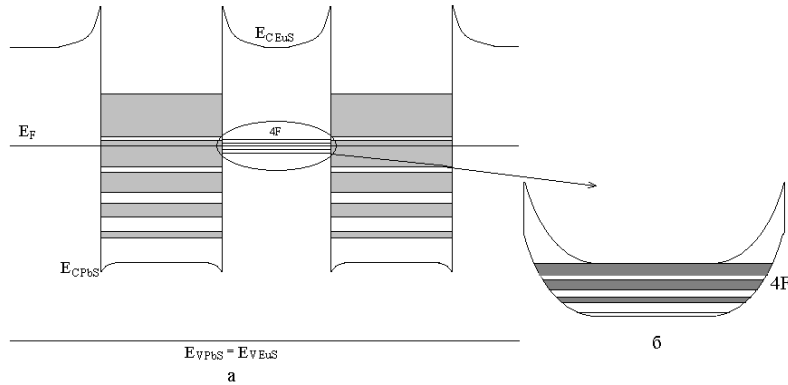


Рис. 1. а. Энергетическая диаграмма гетероперехода PbS-EuS; б. Дробление энергетических уровней в закрытой квантовой яме в сульфиде европия

необходимого положения минизон. Это позволяет регулировать концентрацию электронов, перетекающих из PbS в EuS и тем самым влиять на магнитное состояние слоев моносульфида европия.

Учитывая, что слои халькогенидов европия и свинца имеют одинаковые постоянные решетки и одну и ту же кристаллическую симметрию, при анализе минизонной структуры "закрытых квантовых ям", можно использовать описанную выше схему, но в приближении сильной связи для взаимодействующих квантовых ям (с учетом связи с ближайшими соседями).

Ширину минизон можно определить из соответствующего дисперсионного соотношения для различных значений барьеров, которыми для "закрытых квантовых ям" из f-состояний в EuS, являются слои PbS, благодаря существенной разнице в величине эффективных масс ($m_{EuS}^* \gg m_{PbS}^*$) и степени вырождения, которое в приближении сильной связи сводится к уравнению:

$$E = 0,5(E' + E'') \pm \sqrt{0,25(E' - E'')^2 + 2(G_{nm}^{AB})^2 (1 + \cos[K(d_A + d_B)])} \quad (1)$$

где $E' = E_n^A + S_n^A + 2G_n^A \cos[K(d_A + d_B)]$, $E'' = E_m^B + S_m^B + 2G_m^B \cos[K(d_A + d_B)]$, индексы A и B относятся соответственно к слоям PbS и EuS,

$$S_n = \int |f_n(z)|^2 V_{SL}[z - (d_A + d_B)] dz, \quad G_n = \int f_n(z) V_{SL}(z) f_n[z - (d_A + d_B)] dz,$$

$$G_{nm}^{AB} = \int f_n^A(z) V_{SL}(z) f_m^B[z - (d_A + d_B)] dz.$$

Здесь S_n – интеграл, определяющий сдвиг дискретного уровня E_n в закрытой яме; $f_n(z)$ – огибающая функция, G_n – интеграл переноса, K – волновой вектор сверхрешетки, d_A и d_B – толщины слоев PbS и EuS.

Расчеты минизонной структуры, выполненные для ширины слоев $d_{PbS}=3$ нм, $d_{EuS}=1,5$ нм представлены на рис. 2 и 3.

Таким образом, результаты расчетов показывают, что в подобной гетероструктуре, в отличие от обычного разделения носителей заряда на

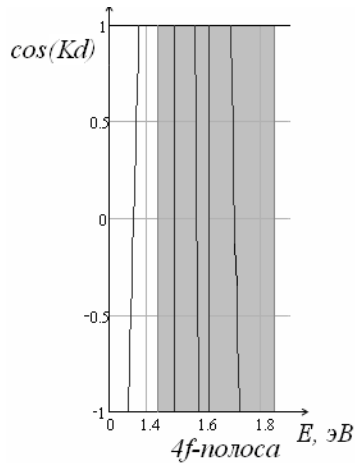


Рис. 2. Минизонная структура сверхрешетки при $d_{\text{PbS}}=3$ нм, $d_{\text{EuS}}=1,5$ нм, рассчитанная методом сильной связи с учетом 4f-состояний в барьере (для направления спина, параллельного спину 4f-полосы)

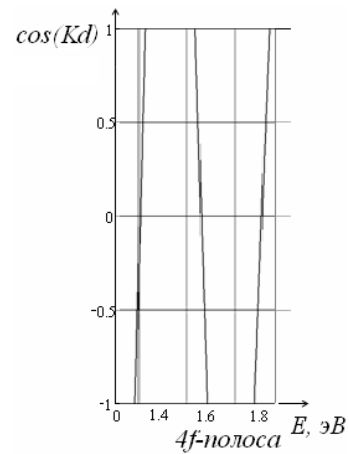


Рис. 3. Минизонная структура сверхрешетки при $d_{\text{PbS}}=3$ нм, $d_{\text{EuS}}=1,5$ нм, рассчитанная методом сильной связи без учета 4f-состояний в барьере (для направления спина, антипараллельного спину 4f-полосы)

электроны и дырки, наблюдается еще и спиновое разделение. Видно разделение уровней размерного квантования для разного направления спина электрона, а также их различная ширина.

При расчетах для различных толщин слоев, составляющих сверхрешетку, влияние f-состояний наиболее ярко проявляется при толщине барьера, когда резонансное туннелирование по этим состояниям превышает нерезонансное туннелирование через барьер, и туннелирование существенно сказывается на размерном квантовании носителей (уширение уровней).

Итак, минизонный спектр квантовой ямы PbS оказывается спиново расщепленным. Это приводит к тому, что при ферромагнитном состоянии соседних слоев моносульфида европия (при низких температурах), в сверхрешетке PbS-EuS электроны испытывают спиновую поляризацию вследствие заполнения в первую очередь нижних по энергии спин-отщепленных подзон. Таким образом, в рассматриваемой системе источником спин-поляризованных электронов является PbS-слой, из-за фильтрующих свойств ферромагнитных слоев моносульфида европия.

Вышесказанное позволяет считать, что в сверхрешетках на основе сульфидов свинца и европия может быть реализован спин-поляризованный транспорт, который в настоящее время используется в спинтронике [3].

Библиографический список

1. Бамбуров В.Г. Введение в физико-химию ферромагнитных полупроводников / В.Г. Бамбуров, А.С. Борухович, А.А. Самохвалов.– М.: Металлургия, 1988. – 206 с.
2. Голубков А.В. и др. – В кн.: Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов / Под ред. В.П. Жузе. – Л.: Наука, 1973.
3. Nikolskaja L.V. Heterostructures from magnetic and paramagnetic semiconductors for spintronics / L.V. Nikolskaja, J.F. Golovnev // 2-nd International Conference on Physics of Electronic Materials PHYEM. – Калуга, 2005. – С. 244-247.

ЗАВИСЯЩИЕ ОТ ИНТЕНСИВНОСТИ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ФОТОРЕФРАКТИВНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Г. Оразов

Туркменский государственный университет имени Махтумкули,
г. Ашхабад, Туркменистан, glych.ozarov@gmail.com

Исследование нелинейно-оптических явлений в фоторефрактивных кристаллах привлекает особое внимание ученых в последние три десятилетия из-за возможности использовать их в практических устройствах обработки оптической информации [1]. Особый интерес представляют такие технические приложения, как усиление оптических изображений, обращение волнового фронта, создание элементов для оптических ассоциативных устройств и нейрокомпьютеров, а также и др. полностью оптических логических устройств. Запись голографической информации в подобных материалах основана на изменении показателя преломления вследствие электрооптического эффекта Поккельса.

Хотя механизм образования изменения показателя преломления в подобных кристаллах хорошо известен, некоторые зависящие от интенсивности оптические эффекты невозможно объяснить в рамках модели зонного переноса с одним ловушечным уровнем. Примерами таких эффектов могут служить зависимость коэффициента усиления от интенсивности света, фотоиндуцированное поглощение, двухэтапный распад решетки в темноте. Эти и другие эффекты связывают наличием в некоторых фоторефрактивных кристаллах дополнительных мелких донорных уровней.

В сравнительно недавней работе [3] исследовалось фотоиндуцированное поглощение света и фоторефрактивные эффекты в кристаллах силленитов с мелкими ловушками

В данной работе приводятся результаты экспериментальных исследований по изучению влияния интенсивности записывающего излучения на динамику роста и темновую релаксацию динамических голографических решеток в фоторефрактивных кристаллах ниобата-бария-стронция (СБН). Измерения проводились для разных углов взаимодействия волн. Эксперименты реализованы с использованием плоскополяризованного непрерывного излучения одномодового аргонового-ионного лазера ($\lambda = 0,488$ мкм) и номинально чистого и Со-легированного образцов кристалла ниобата-бария-стронция. Обнаружена сублинейная зависимость скорости нарастания, а также стирания значительной доли решеток при больших ($I \geq 10 \frac{Вт}{см^2}$) интенсивностях записывающих волн.

Исследования прозрачности СБН кристаллов в зависимости от интенсивности накачки, выявили эффект затемнения в этих образцах уже при интенсивностях $I \geq 5 \frac{Вт}{см^2}$, что позволило сравнить сечения фотоионизации мелких ловушечных уровней S_T и глубоких доноров S_D .

Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что в Со-легированных кристаллах СБН сечение поглощения мелких ловушек выше чем соответствующий показатель обычных глубоких доноров. В работе приводятся также результаты исследования временного развития шумовых спекл-волн в зависимости от интенсивности накачки и геометрии взаимодействия.

Результаты исследований нашли качественное объяснение в рамках модели мелких ловушечных уровней, предложенной в работе [2].

Библиографический список

1. Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. СПб.: Наука, 1992.
2. P. Tayebati and D. Magherefteh. J. Opt. Soc. Am. // В3 (1991), V 8.
3. Решетько А.В. Фоторефрактивные эффекты в кристаллах силленитов с мелкими ловушками. Автореф. дис., Томск, 2000.

СЕКЦИЯ 3. СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК

А.В. Алпатов, С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, Н.Б. Рыбин, Н.В. Рыбина

Рязанский государственный радиотехнический университет, г. Рязань, Россия,
me@rsreu.ru

Самоорганизующиеся структуры в электронике перспективны для создания новой элементной базы, квантовых компьютеров, информационных сред. Как правило, твердотельные материалы с самоорганизующейся структурой – это сложные гетерогенные системы. Поэтому для исследования корреляционных свойств их структуры необходимы методы, которые позволят оценить процессы самоорганизации.

В работе [1] был представлен комплексный метод исследования корреляционных параметров самоорганизованных структур. В ней было показано, что совместное применение методов двухмерного флуктуационного анализа с исключенным трендом (2D detrended fluctuation analysis, 2D DFA) и средней взаимной информации (СВИ) позволяет исследовать информационно-корреляционные параметры структуры материалов, исходя из данных о рельефе поверхности.

В настоящей работе продемонстрирована возможность применения комплексного метода не только к данным о рельефе поверхности, но и к данным об электрических свойствах поверхности твердотельных материалов. В качестве экспериментальных образцов были выбраны структуры с серебряными квантовыми точками на текстурированной кремниевой подложке. Данные о рельефе поверхности и о распределении тока по поверхности экспериментальных образцов были получены с помощью сканирующего зондового микроскопа "Solver-Pro" в полуконтактном режиме, использовался зонд с золотым покрытием.

Обработка данных методом СВИ показала, что значения максимальной взаимной информации (МВИ) составляют 0.640 и 0.472, а СВИ – 0.019 и 0.007 для рельефа и для распределения тока по поверхности соответственно. Значения МВИ достаточно высокие, это говорит о большом разбросе измеряемой величины и, соответственно, о высоком значении энтропии. При этом энтропия рельефа выше, чем энтропия тока. Значения СВИ низкие, что соответствует низкой упорядоченности рельефа и распределения тока. Обработка данных о рельефе и распределении тока по поверхности методом 2D DFA показала, что на зависимости

флуктуационной функции от масштаба наблюдаются несколько перегибов. При этом зависимости для данных о рельефе и для данных о распределении тока по поверхности имели общий характер, часть перегибов наблюдалась на одном и том же масштабе.

На основании результатов исследования с помощью комплексного метода заключаем, что обнаружены корреляции между свойствами рельефа и распределением тока по поверхности структур с серебряными квантовыми точками на текстурированной кремниевой подложке. Таким образом, исследованные структуры являются самоорганизованными как по свойствам рельефа, так и по распределению тока по поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования (РЗЦМкп) Рязанского государственного радиотехнического университета.

Библиографический список

1. Алпатов А.В., Вихров С.П., Вишняков Н.В., Мурсалов С.М., Рыбин Н.Б., Рыбина Н.В. Комплексный метод исследования корреляционных параметров самоорганизованных структур // ФТП. 2016. Т. 50, вып. 1. С. 23-29.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНООБЪЕКТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО КЛАСТЕРА

А.А. Бобков, С.С. Налимова, В.А. Мошников

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"
им. В.И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург, Россия,
Darklord125@mail.ru, sskarpova@list.ru

Газовые сенсоры адсорбционного типа на основе оксидов металлов в течение нескольких десятилетий представляют научный и практический интерес. Принцип их работы основан на изменении проводимости чувствительного элемента в приповерхностной области в результате адсорбции детектируемого газа.

Главными недостатками сенсоров адсорбционного типа является их низкая чувствительность и недостаточная селективность. Большинство исследований и разработок в этой области направлены на улучшение сенсорных свойств металлооксидов. Наиболее широко используемый подход – это формирование наноструктурированных металлооксидов, таких как наночастицы [1], нанопровода [2], наносферы, а также

иерархические структуры [3]. В основном, работы в области сенсорики связаны с исследованием свойств отдельных межзеренных контактов, и лишь недавно начали рассматриваться коллективные и перколяционные эффекты [4].

Целью данной работы было исследование возможности улучшения чувствительности металлооксидных слоев, принимая во внимание перколяционные эффекты.

Наноструктурированные слои ZnO, Fe₂O₃, ZnFe₂O₄ были получены методом химического соосаждения, подробно описанным в работе [5]. Гаочувствительные свойства металлооксидных слоев были исследованы при воздействии паров ацетона и этанола. Значение газочувствительности определяли по формуле $S = (R_{\text{air}} - R_{\text{gas}}) / R_{\text{gas}}$, где R_{air} – сопротивление образца в атмосфере воздуха, R_{gas} – сопротивление образца при воздействии газа-реагента. Электрофизические свойства полученных образцов исследовали методом спектроскопии импеданса в частотном диапазоне 100 Гц-500 кГц.

Исследования газочувствительности показали, что образец цинкового феррита обладает наибольшей чувствительностью при детектировании как паров ацетона (100000), так и паров этанола (200) [6].

Полученные значения газочувствительности могут быть объяснены с использованием модели перколяционного кластера вблизи порога протекания. Главной особенностью метода химического соосаждения является возможность формирования пор с фрактальной структурой поверхности, обусловленная особенностями сборки на начальных этапах синтеза. Данный метод позволяет получать структуры перколяционного кластера вблизи порога протекания, что невозможно при золь-гель синтезе из-за резкого уменьшения энтропии системы вследствие ее упорядочения и роста неорганических полимеров в процессе поликонденсации. Спинодальный распад приводит к формированию сетчатых структур [7] в условиях далеко за порогом протекания.

Два состояния перколяционного кластера с различными значениями сопротивления показаны на рисунке 1. Состояние 1 до порога протекания соответствует высокому значению сопротивления слоя в атмосфере воздуха. При взаимодействии с молекулами восстанавливающего газа происходит переход через порог протекания и уменьшение сопротивления (состояние 2).

Среди всех моделей перколяционных кластеров (модель Скал-Шкловского-де-Жена, модель капель и связей, модель на основе салфетки Серпинского, иерархическая модель) для объяснения экспериментальных результатов была выбрана кривая Мандельброта-Гивена. Данная модель является наиболее подходящей для описания пористых сенсорных

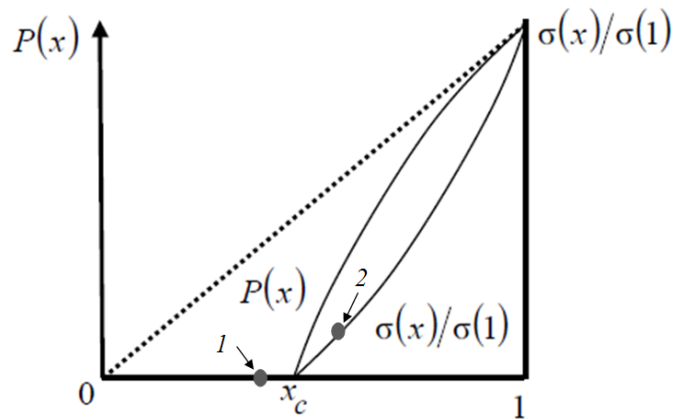


Рис. 1. Зависимость мощности P и приведенной проводимости $\sigma(x)/\sigma(1)$ перколяционного кластера от доли проводящих ячеек (1 – в атмосфере воздуха, 2 – при воздействии восстанавливающего газа)

структур. Ее главной особенностью является близость фрактальной размерности Хаусдорфа-Безиковича к размерности бесконечного кластера в двумерном пространстве. В атмосфере воздуха хемосорбция молекул кислорода приводит к блокировке проводящих ветвей фрактала. В этом случае структура находится в состоянии до порога протекания и, следовательно, имеет большое сопротивление. Молекулы восстанавливающего газа адсорбируются на поверхности слоя, взаимодействуют с молекулами кислорода, и продукты реакции десорбируются с поверхности. В результате происходит разблокировка проводящих ветвей фрактала, приводящая к переходу через порог протекания и существенному уменьшению сопротивления. Описанные процессы проиллюстрированы рис. 2.

В таких перколяционных структурах методика контроля может быть основана на методе спектроскопии импеданса. В реальных случаях, когда полученный перколяционный кластер характеризуется значением, незначительно превышающим порог перколяции, в условиях блокирования кислородом части путей протекания сопротивление возрастает, но протекание остается. Между различными участками перколяционной

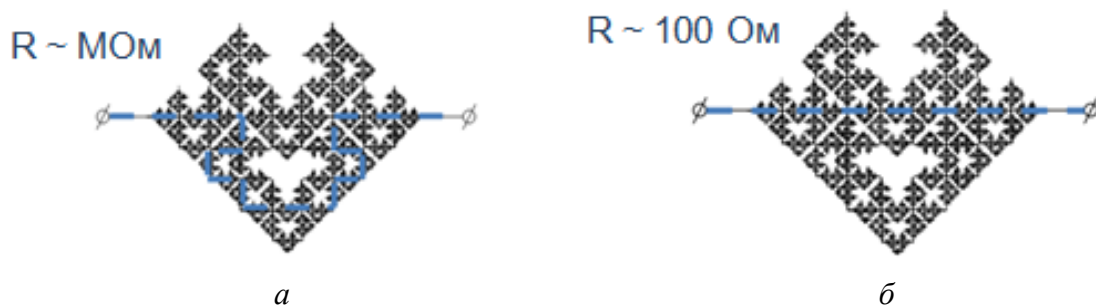


Рис. 2. Пути протекания тока в кластере Мандельброта-Гивена: *a* – в атмосфере воздуха, *б* – при воздействии восстанавливающего газа

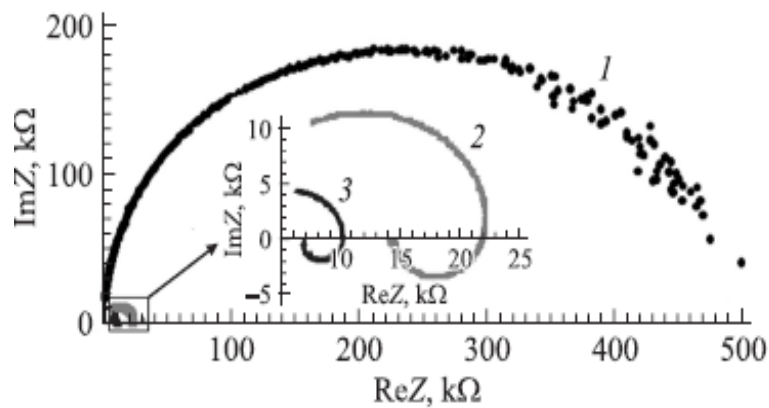


Рис. 3. Диаграммы Найквиста фрактально-перколяционных слоев: 1 – в атмосфере воздуха, 2 – в присутствии паров изопропанола, 3 – в присутствии паров ацетона

структуры существуют емкостные связи. При возрастании частоты измерений может наблюдаться сокращение длины пути протекания и уменьшение сопротивления. Характерно, что при низких частотах искривление пути протекания должно характеризоваться индуктивным вкладом, т. е. в области низких частот для чувствительных слоев со встроенной перколяционной структурой особенностью является переход от емкостного характера отклика к индуктивному. Что и наблюдается на диаграмме Найквиста для перколяционных сенсорных слоев в атмосфере воздуха и в присутствии паров восстанавливающих газов (рис. 3).

В работе описаны металлооксидные слои с фрактальной структурой. Высокие значения газочувствительности интерпретированы образованием перколяционного кластера вблизи порога протекания, который может быть качественно описан в рамках модели Мандельброта-Гивена. Исследование выполнено работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (задание № 16.2112.2014/К) по теме "Получение и исследование пористых систем, функционализированных наноматериалами, для применений в фотонике, сенсорике и медицине".

Библиографический список

1. Особенности формирования металлооксидных пористых структур в золь-гель системах $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-CoO}$ / В.С. Левицкий, А.С. Леншин, А.И. Максимов и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 5. С. 725-733.

2. Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка для гетероструктурных солнечных элементов / А. А. Бобков, А.И. Максимов, В.А. Мошников и др. // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. Вып. 10. С. 1402-1406.

3. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors / V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, V.V. Kuznezov et al. // Journal of Non-crystalline Solids. 2010. V. 356. P. 2020-2025.

4. Мошников В.А., Налимова С.С., Селезнев Б.И. Газочувствительные слои на основе фрактально-перколяционных структур // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. Вып. 11. С. 1535-1539.

5. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ / С.С. Карпова, В.А. Мошников, С.В. Мякин, Е.С. Коловангина // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. Вып. 3. С. 369-372.

6. Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ на их газочувствительность по отношению к парам этанола / С.С. Карпова, В.А. Мошников, А.И. Максимов и др. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. Вып. 8. С. 1022-1026.

7. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes / I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov, E.V. Maraeva et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. V. 358. P. 433-439.

ОСОБЕННОСТЬ ПОВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДА НА ЭЛЕКТРОДАХ ВАКУУМНОЙ И ПЛАЗМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

П.А. Борисовский¹, Г.В. Киселев¹, Е.Н. Моос¹, А.И. Руденко²

¹Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина,
г. Рязань, Россия, borisowskiy@yandex.ru

²Рязанский государственный радиотехнический университет,
г. Рязань, Россия

В последнее время исследователи эмиссионных явлений проявляют все больший интерес к углеродным материалам [1]. Благодаря своим уникальными свойствам, включая ионно-эмиссионные процессы [2], углеродные образования являются объектом пристального внимания, в том числе на конференциях по масс-спектрометрии распыления поверхности [3].

В ранних работах было показано [4], что углерод на поверхности может наноструктурироваться с образованием квантовых точек (островкового типа). В то же время при изучении распределения углерода на электродах приборов вакуумной и плазменной электроники, например катодов He-Ne лазеров [5] и герконных контактов [6], методом

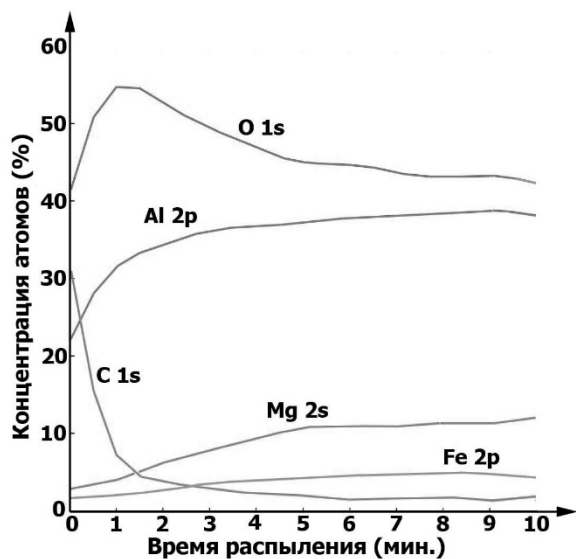


Рис. 1. Послойный анализ поверхности катода He-Ne лазера [5]

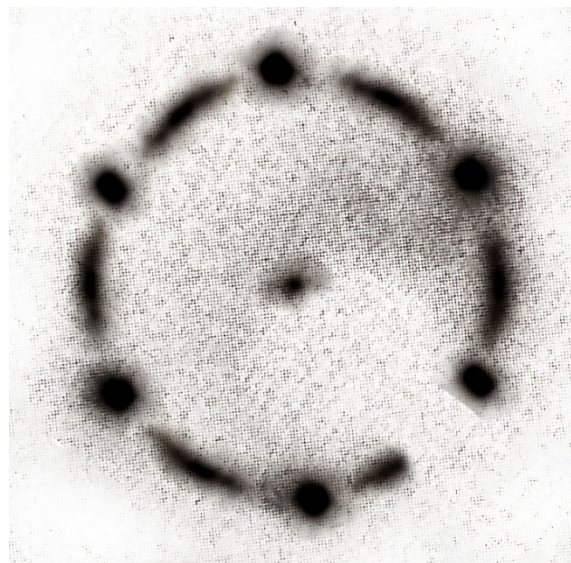


Рис. 2. Дифракционная картина, свидетельствующая о структурно упорядоченных кристалликах [4]

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в режиме растрового и послойного анализа поверхности обнаружена сегрегация углерода в поверхностных слоях. Концентрационный профиль углерода в эмиссионно-активных слоях катода, в частности, (рисунок 1) убывает до фонового значения на глубине, по нашим оценкам, порядка 12 нм. В этой связи было бы интересно изучить, как и в работе [4] методом дифракции медленных электронов (ДМЭ) латеральную картину распределения атомов углерода, чтобы подтвердить или опровергнуть о степени структурной упорядоченности таких образований, учитывая, что размеры зоны когерентности ДМЭ соизмеримы и не превышают 0,1 - 1 мкм (рисунок 2).

Библиографический список

1. Andrianova N.N., Avilkina V.S., Borisov A.M, Mashkova E.S., Parilis E.S. // Vacuum. 2012. V. 86. P. 1630.
2. Mahoney C.M. // Mass Spectrom. Rev. 2010. V. 29. P. 247.
3. Han J., Son Y., Lee J.-Y., Kwon H., Yeo. J.-S. In Abs. Book of SIMS - 19 Inter. Conf. 2013. Korea.
4. Борисовский П.А., Моос Е.Н., Руденко А.И., Русакова Ж.П. Особенности кристаллического состояния квазидвумерных слоев графита // Сб. трудов. XXII межд. конф. Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2015). М., 2015. С. 311-314.
5. Борисовский П.А., Киселев Г.В., Наумкин А.В., Моос Е.Н. Изменение состояния поверхностных атомов в потоке заряженных частиц

// Тезисы докладов XLV межд. Тулиновской конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М., 2015. С. 90.

б. Зельцер И.А., Моос Е.Н. Дифракционная рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 600 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛА ЧЕРЕЗ МАСКУ ИЗ МОНОСЛОЙНОГО КОЛЛОИДНОГО КРИСТАЛЛА

В.М. Волгин¹, В.В. Любимов¹, И.В. Гнидина¹,
Т.Б. Кабанова², А.Д. Давыдов²

¹Тульский государственный университет, г. Тула, Россия, volgin@tsu.tula.ru

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
г. Москва, Россия, davydov@elchem.ac.ru

Понимание поверхностных явлений в микро- и наномасштабах играет фундаментальную роль во многих областях, таких как: электроника, энергия, оптика, трибология, биология, бионика и т.д. [1]. Создание элементов нанометрического диапазона размеров является сложной проблемой и предметом многих научных исследований [2]. Зависимости между технологиями структурирования поверхностей, их функциональными свойствами (улучшенная адгезия, супергидрофобность, антиотражающие и другие оптические свойства, генерация и сохранение энергии, твердость и жесткость, эффективная теплопередача и т.п.) и использованием функциональных поверхностей являются общим направлением исследований, выполненных в последнее время [3]. Методы, основанные на использовании масок, занимают ведущее место среди различных методов получения наноструктур и наноструктурированных материалов [4]. Электрохимические методы синтеза наноструктур и наноматериалов, основанные на использовании масок, имеют несколько важных преимуществ [5]: высокая степень заполнения пор, возможность получить материалы различных типов, отсутствие значительных внутренних напряжений, легкость управления процессом, возможность в широких пределах изменять физико-химические свойства и состав осадка. Среди прочих структур, используемых в качестве масок, наибольший интерес представляют собой маски из коллоидных кристаллов, сформированные из упорядоченно расположенных монодисперсных сферических наночастиц [6]. Они применяются для получения композиционных материалов, фотонных кристаллов, структур с высокоразвитой поверхностью типа металлической пены, для изменения поверхностных свойств и т.д. В общем случае получение упорядоченных

наноструктур на поверхности металла с использованием коллоидных кристаллов включает в себя три стадии: (1) формирование на поверхности подложки маски из коллоидного кристалла по методу самосборки; (2) заполнение пор маски сферическими частицами; (3) удаление маски с наноструктурированной поверхности за счет химического или термического травления (в некоторых случаях маска не удаляется).

Несмотря на достаточно большое число работ, посвященных экспериментальному исследованию анодного растворения и катодного осаждения через маску из коллоидного кристалла, имеется только несколько публикаций, посвященных теоретическому исследованию электрохимических систем с масками из коллоидного кристалла [7, 8].

Для моделирования формирования наноструктурированных поверхностей через маску из монослойного коллоидного кристалла (МКК) была принята математическая модель, включающая в себя уравнение Лапласа для электрического потенциала и уравнение эволюции поверхности растущего осадка. В качестве расчетной области была принята единичная ячейка с поперечным сечением в виде правильного шестиугольника для гранецентрированного кубического коллоидного кристалла. При моделировании использовалось квазистационарное приближение, в соответствии с которым при расчете распределения потенциала не учитывается движение поверхности подложки вследствие электроосаждения металла, а при расчете эволюции обрабатываемой поверхности используется распределение потенциала, полученное на предыдущем шаге. Таким образом, на каждом шаге по времени: (а) рассчитывалось распределение плотности тока в единичной ячейке в результате решения уравнения Лапласа; (б) определялось новое положение поверхности металлического осадка в результате решения уравнения эволюции обрабатываемой поверхности.

Численное решение уравнения Лапласа осуществлялось быстрым мультипольным методом граничных элементов, а численное решение уравнения эволюции обрабатываемой поверхности осуществлялось методом метод "Level Set". При численном решении граница области разбивалась на граничные элементы треугольной формы, причем параметры сетки выбирались так, чтобы расчетные результаты были независимы от шага сетки. Было установлено, что в зависимости от степени упаковки сферических частиц (безразмерного радиуса сферических частиц R), необходимо использовать сетку, содержащую от 5000 до 20000 граничных элементов (рис. 1). После каждого шага по времени производилась перестройка сетки на боковых поверхностях расчетной области.

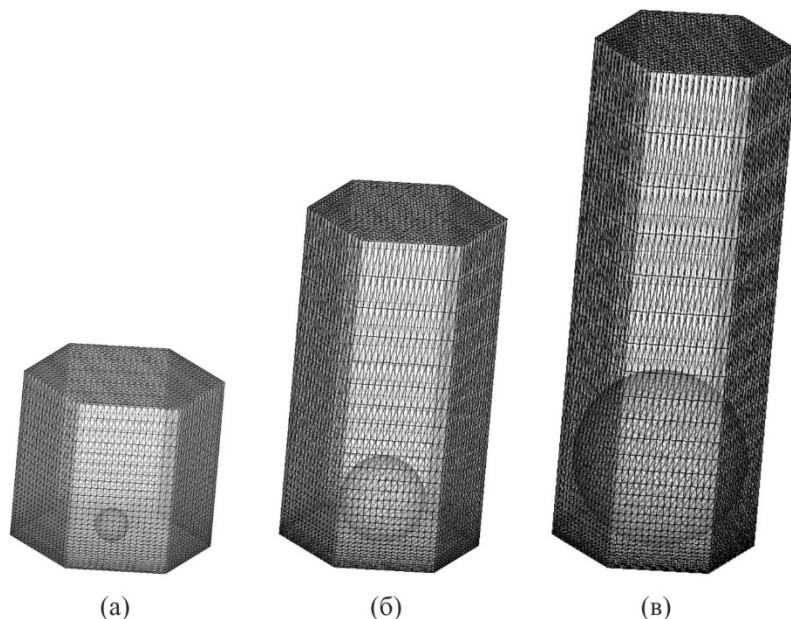


Рис. 1. Схема разбиения границы расчетной области на граничные элементы: (а) $R=0.1$; (б) $R=0.25$; (в) $R=0.5$

Для определения влияния условий реализации процесса электроосаждения и параметров маски были выполнены расчеты при различной степени упаковки сферических частиц (рис. 2).

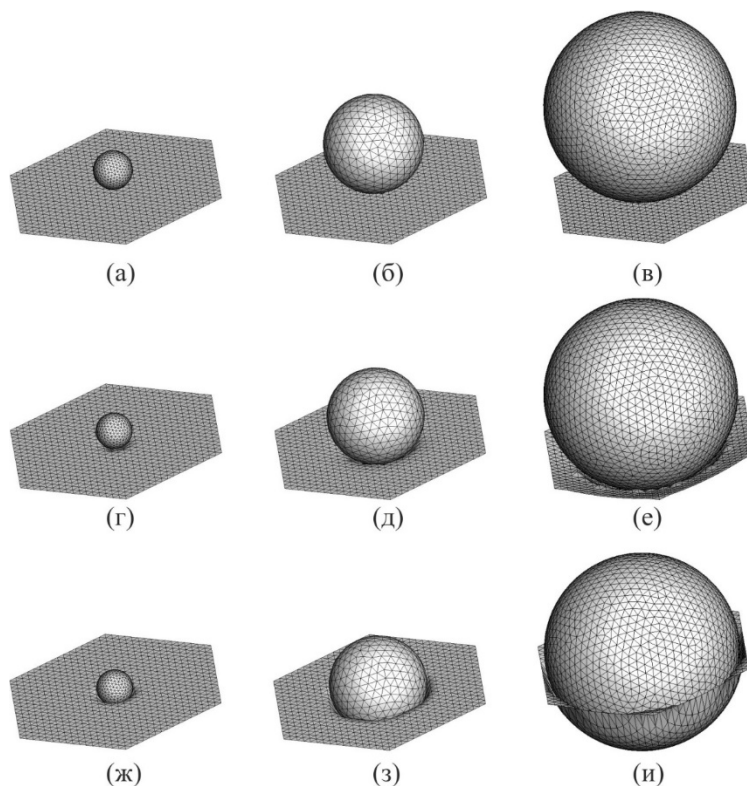


Рис. 2. Результаты моделирования электроосаждения металла через МКК-маску при различных радиусах сферических частиц: (а, г, ж) $R=0.1$; (б, д, з) $R=0.25$; (в, е, и) $R=0.5$; (а, б, в) перед электролитическим осаждением; (г, д, е) при толщине осадка, равной $0.4R$; (ж, з, и) при толщине осадка, равной $0.8R$

В процессе катодного осаждения на обрабатываемой поверхности формируются нановыступы, форма которых близка к осесимметричной. Причем при уменьшении степени упаковки сферических частиц (при уменьшении R) отклонение от осесимметричности также уменьшается. Высота нановыступов увеличивается с течением времени (рис. 2). Полученные в результате моделирования зависимости потенциала от толщины осадка хорошо согласуются с экспериментальными данными: потенциал увеличивается с уменьшением электроактивной площади поверхности. Предложенная схема моделирования может быть использована для разработки и оптимизации процессов электроосаждения металлов и сплавов через маску из монослойного коллоидного кристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Базовая часть госзадания, проект 1096).

Библиографический список

1. Bruzzone A.A.G., Costa H.L., Lonardo P.M., Lucca D.A. Advances in engineered surfaces for functional performance // *CIRP Annals-Manufacturing Technology*. 2008. V. 57(2). P. 750-769.
2. De Chiffre L., Kunzmann H., Peggs G.N., Lucca D.A. Surfaces in precision engineering, microengineering and nanotechnology // *CIRP Annals-Manufacturing Technology*. 2003. V. 52(2). P. 561-577.
3. Malshe A., Rajurkar K., Samant A., Hansen H.N., Bapat S., Jiang W. Bio-inspired functional surfaces for advanced applications // *CIRP Annals-Manufacturing Technology*. 2013. V. 62(2). P. 607-628.
4. Huczko A. Template-based synthesis of nanomaterials // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2000. V. 70(4). P. 365-376.
5. Wade T.L., Wegrowe J.-E. Template synthesis of nanomaterials // *The European Physical Journal Applied Physics*. 2005. V. 29(1). P. 3-22.
6. Velez O.D., Lenhoff A.M. Colloidal crystals as templates for porous materials // *Current opinion in colloid & interface science*. 2000. V. 5. P. 56-63.
7. Newton M.R., Morey K.A., Zhang Y., Snow R.J., Diwekar M., Shi J., White H.S. Anisotropic diffusion in face-centered cubic opals // *Nano Letters*. 2004. V. 4. P. 875-880.
8. Volgin V.M., Davydov A.D., Kabanova T.B. Calculation of effective diffusion coefficient in a colloidal crystal by the finite-element method // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2012. V. 48. P. 817-834.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОЛНЫ В СТРУКТУРЕ ГРАФЕН-ДИЭЛЕКТРИК

Д.А. Евсеев, С.В. Елисеева, Д.И. Семенцов

Ульяновский государственный университет, г. Ульяновск, Россия,
comrade-dmitriy@mail.ru

1. В последние десятилетия исследователи проявляют особый интерес к такому материалу, как графен. Его можно представить как плоский монослой атомов углерода, плотно упакованных в гексагональную решетку. Структуры на основе графеновых слоев обладают уникальными электродинамическими и оптическими свойствами [1]. В данной работе рассматривается симметричная структура (рис. 1), состоящая из чередующихся слоев графена и диэлектрика с диэлектрическими проницаемостями (ДП) $\hat{\epsilon}_g, \epsilon_d$. Толщина монослоя графена $d_g = 0.335 \text{ нм}$, толщина диэлектрического слоя d_d , число периодов в структуре $m = 20$. В такой структуре вдоль границ раздела сред существуют токи проводимости, а вдоль оси Z они отсутствуют, так как слои графена разделены диэлектриком значительной толщины ($d_d \gg d_g$).

Выражение для проводимости слоя графена можно представить в виде:

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{4\hbar} \left[\Theta(\hbar\omega - 2\mu) + \frac{i}{2\pi} \frac{16k_B T}{\hbar\omega} \ln \left(2 \operatorname{ch} \left(\frac{\mu}{2k_B T} \right) \right) - \ln \left(\frac{(\hbar\omega - 2\mu)^2}{(\hbar\omega - 2\mu)^2 + (1/k_B T)^2} \right) \right], \quad (1)$$

где e – заряд электрона, \hbar – постоянная Планка, k_B – постоянная Больцмана, Θ – функция Хэвисайда, $\mu = \hbar v_F \sqrt{\pi n_0}$ – химический потенциал, n_0 и v_F – концентрация и скорость Ферми носителей заряда в графене [1,2].

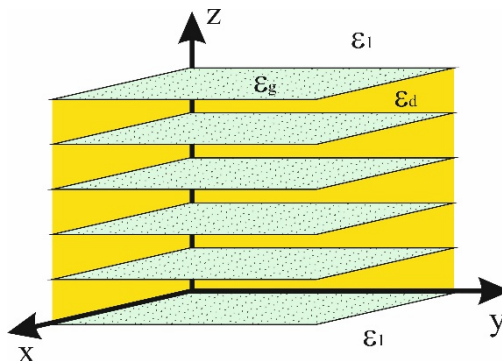


Рис. 1. Симметричная периодическая структура графен-диэлектрик

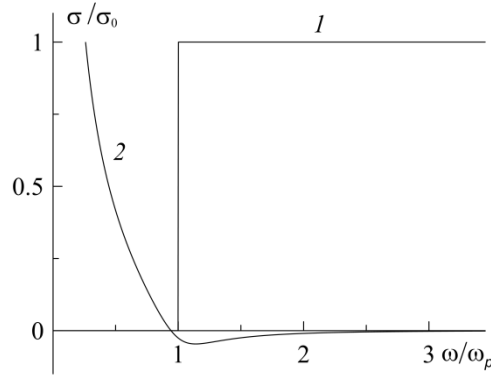


Рис. 2. Частотные зависимости $\text{Re } \sigma$ и $\text{Im } \sigma$ графена (кривые 1, 2)

На рис. 2 представлена частотная зависимость действительной и мнимой части проводимости графена. Расчетные данные: $n_0 = 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $v_F = 10^8 \text{ см/с}$, $T = 300 \text{ К}$, частота нормирована на плазменную частоту графена $\omega_p = 2v_F \sqrt{\pi n_0} = 3.54 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Проводимость нормирована на величину $\sigma_0 = e^2/4\hbar$. Отличные от нуля компоненты тензора эффективной ДП структуры имеют вид:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{(1+m)\varepsilon_g d_g + m\varepsilon_d d_d}{d_g + md}, \quad \varepsilon_{zz} = \frac{\varepsilon_g \varepsilon_d (d_g + md)}{(1+m)d_g \varepsilon_d + md_d \varepsilon_g}, \quad \varepsilon_g = \varepsilon_{g0} + i \frac{4\pi\sigma}{\omega d_g}, \quad (2)$$

где $d = d_g + d_d$ - период структуры, $\varepsilon_{g0} = 2.5$.

Частотные зависимости действительной и мнимой частей компонент ε_{xx} и ε_{zz} эффективной ДП (сплошная и штриховая линии) представлены на рис. 3 для толщин диэлектрических слоев $d_d = 30, 90 \text{ нм}$ (кривые 1, 2) и ДП $\varepsilon_d = 2.25$.

2. Рассмотрим поверхностные волны (ПВ), распространяющиеся вдоль границ раздела структуры и внешней среды, ДП которой будем считать равной единице. Таким образом, симметричная периодическая структура графен-диэлектрик толщиной $L = d_g + md$ может рассматриваться как волновод, собственными волнами которого являются симметричные и

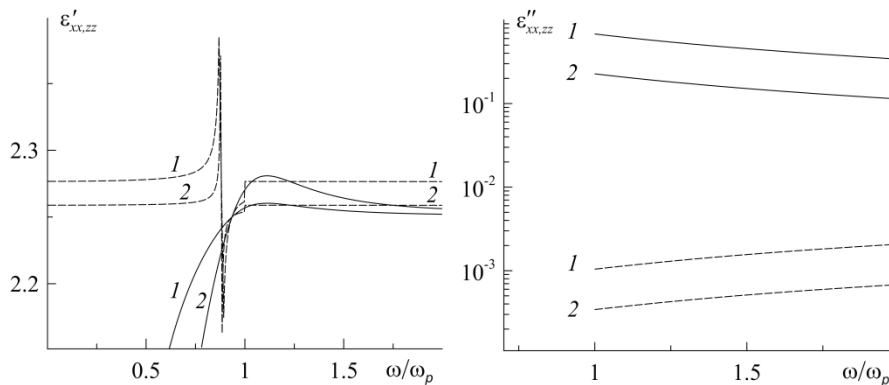


Рис. 3. Частотные зависимости $\text{Re } \varepsilon_{\alpha\alpha}$ и $\text{Im } \varepsilon_{\alpha\alpha}$

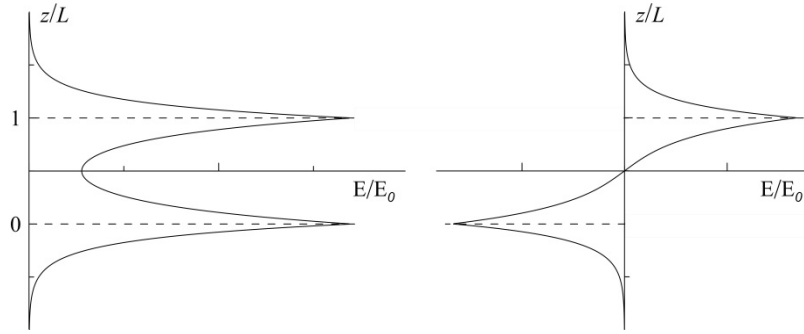


Рис. 4. Распределение электрического поля в структуре

антисимметричные поверхностные ТЕ и ТМ моды. Распределения вдоль оси Z амплитуд электрического поля симметричной и антисимметричной (слева и справа) ПВ при заданной частоте приведены на рис. 4.

Решая граничную задачу для рассматриваемой структуры и считая границы проводящими, получим следующие дисперсионные соотношения:

$$\begin{cases} \coth(q_2 L) = -\frac{q_2}{\varepsilon_{xx}} \left(\frac{\varepsilon_1 q_3 + q_1 \varepsilon_3}{2q_1 q_3} - i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right), & TM \\ \tanh(q_2 L) = -\left(\frac{q_1 + q_3}{2q_2} - i \frac{4\pi\sigma}{c} \frac{k_0}{q_2} \right), & TE \end{cases} \quad (3)$$

для симметричного распределения и

$$\begin{cases} \tanh(q_2 L) = -\frac{q_2}{\varepsilon_{xx}} \left(\frac{\varepsilon_1 q_3 + q_1 \varepsilon_3}{2q_1 q_3} - i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right), & TM \\ \coth(q_2 L) = -\left(\frac{q_1 + q_3}{2q_2} - i \frac{4\pi\sigma}{c} \frac{k_0}{q_2} \right), & TE \end{cases} \quad (4)$$

для антисимметричного распределения электрического поля в структуре. Здесь поперечные компоненты константы распространения имеют вид:

$$\begin{aligned} \text{для окружающей среды} & \quad q_1 = q_3 = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \mu_1 \varepsilon_1}, \\ \text{для ТМ волн} & \quad q_2 = \sqrt{\beta^2 \varepsilon_{xx} / \varepsilon_{zz} - k_0^2 \mu_{ph} \varepsilon_{xx}}, \\ \text{для ТЕ волн} & \quad q_2 = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \mu_{ph} \varepsilon_{yy}}. \end{aligned}$$

Выражения, аналогичные приведенным выше, получены в работе [3]. Рассматриваемая ими структура состоит из двух листов графена, разделенных слоем диэлектрика некоторой толщины. Данная конфигурация соответствует одному периоду, толщиной d в данной работе.

Частотные зависимости действительной и мнимой частей константы распространения ПВ для симметричной и антисимметричной ТМ волн (сплошная и штриховая кривые), полученные при $d = 30, 90$ нм (кривые 1, 2), представлены на рис. 5. Константа распространения нормирована на $k_p = \omega_p / c$.

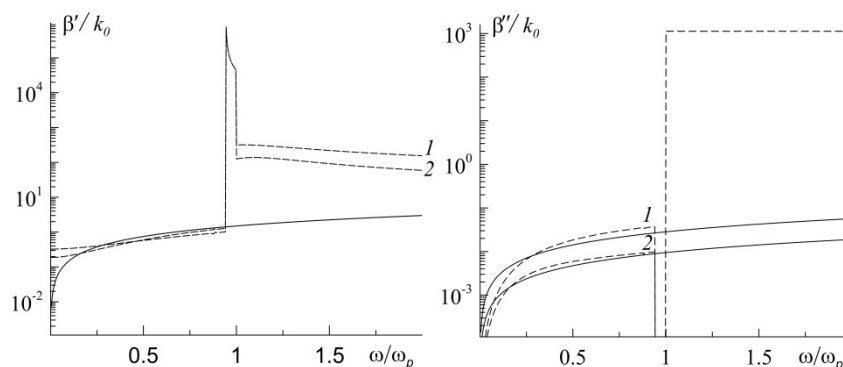


Рис. 5. Частотная зависимость константы распространения

Из рисунка видно, что поведение симметричных и антисимметричных ПВ существенно различаются при $\omega > \omega_p$. В докладе будут представлены результаты исследования особенностей распространения ПВ в рассматриваемой структуре, связанные наличием у графена анизотропии проводимости и ДП, представлены частотные зависимости скорости ПВ с указанием областей существенного их замедления, показаны распределения энергетических потоков в структуре.

Работа выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки РФ в рамках Государственного задания № 3.175.2014К.

Библиографический список

1. L.A. Falkovsky. J. Phys.: Conf. Ser., 129, 012004 (2008).
2. Oleg L. Berman, Roman Ya. Kezerashvili. J. Phys.: Cond. Mat., 24, 015305 (2012).
3. П.И. Буслаев, И.В. Иорш, И.В. Шадривов, П.А. Белов, Ю.С. Кившарь. Письма в ЖЭТФ, 97(9), 619 (2013).

РАСПАД γ -ТВЕДОГО РАСТВОРА СПЛАВА 36Mn64Cu ПРИ СТАРЕНИИ

Е.С. Ключева, Г.В. Маркова, А.С. Гайнулов

Тульский государственный университет, г. Тула, Россия,
 klueva.ekaterina@mail.ru, galv.mark@rambler.ru, Saneckck@gmail.com

Сплавы системы Mn-Cu обладают уникальным комплексом специальных функциональных свойств, таких как высокая демпфирующая способность, элинварность, эффект памяти формы. В высокотемпературном состоянии сплавы имеют структуру γ -твердого

раствора с ГЦК решеткой. В сплавах с содержанием Mn 70...95 ат. %. при метастабильном охлаждении происходит антиферромагнитный переход и ГЦК-ГЦТ превращение мартенситного типа, температура которого зависит от концентрации марганца. Этим превращениям предшествует расслоение исходного γ -твердого раствора. Согласно работам [1-6], концентрационное расслоение протекает по спинодальному механизму с образованием нанокристаллических дисперсных (3...5 нм) фаз ($\gamma_{k1} + \gamma_{k2}$) с ГЦК решеткой – обогащенной и обедненной Mn. Благодаря стадии расслоения, мартенситное превращение наблюдается и в сплавах с содержанием марганца менее 70 %. В то время, как закономерности распада и последующего превращения в высокомарганцевых сплавах достаточно хорошо изучено, структурообразование сплавов с содержанием менее 40 % Mn ранее не исследовалось.

Целью работы является изучение закономерностей формирования структуры сплава 36Mn66Cu при старении в области спинодального распада при температуре 440 и 540 °С.

Образцы сплава 36Mn66Cu подвергали закалке от температуры 830 °С в 10 % водный раствор NaCl и старению при температурах 440 и 540 °С с временем выдержки от 0,17 до 52,5 ч, охлаждение производили на воздухе. Измерения температурных зависимостей внутреннего трения (ТЗВТ) и частоты резонансных колебаний ($T3f^2$) проводили на обратном крутильном маятнике РКМ-ТПИ в диапазоне температур от -150 до 200 °С. Рентгеноструктурные исследования проводили при комнатной температуре на дифрактометре "Дрон-2,0" в $Co\ K\alpha$ -излучении и дифрактометре "ДРОН-3" в медном монохроматизированном излучении.

Как показали рентгеноструктурные исследования, после закалки сплав 36Mn64Cu имеет структуру однофазного ГЦК твердого раствора с параметром решетки $a = 0,3703 \pm 0,0005$ нм. Начиная с 10 часов старения при 440 °С и с 5 часов при 540 °С в структуре появляется тетрагональная фаза с очень небольшой степенью тетрагональности (рисунок 1). С увеличением продолжительности старения параметр решетки

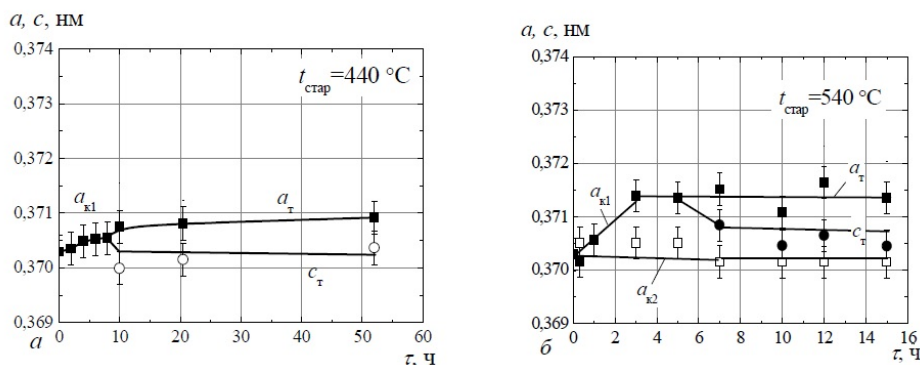


Рис. 1. Изменение параметра решетки γ -фазы при старении 440 °С (а) и 540 °С (б) сплава 36Mn64Cu

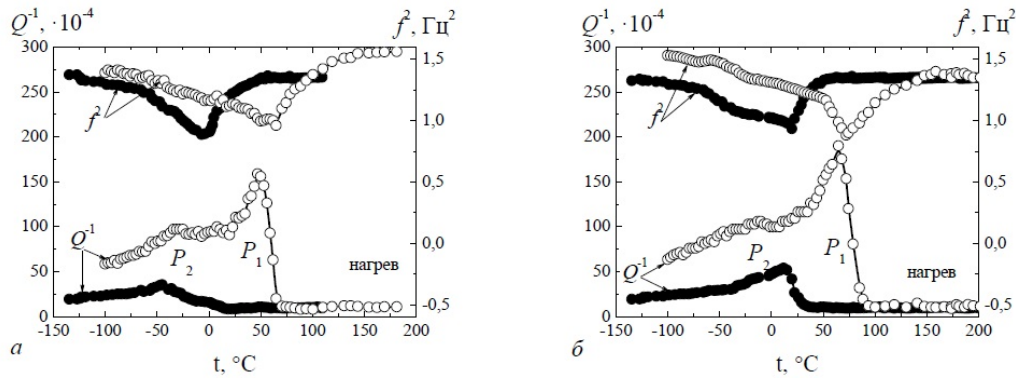


Рис. 2. ТЗВТ и ТЗ f^2 сплава 36Mn64Cu после старения при 440 (а) и 540 °С (б) в течение: ● – 1; ○ – 10 часов

кубической фазы остается неизменным. Изменения параметров тетрагональной фазы не превышает погрешности измерений.

Измерения упругих и неупругих характеристик исследуемого сплава (рисунок 2) показали, что на ТЗВТ после старения в герцевом диапазоне частот при $t = -100... +75$ °С формируются два максимума внутреннего трения (ВТ) (P_2 и P_1). Пик P_2 ($t \sim -50$ °С) сопровождается перегибом на ТЗ f^2 и имеет релаксационную природу, связанную с движением двойниковых границ в ГЦТ фазе [7, 8]. Максимум P_1 , сопровождающийся "провалом" на ТЗ f^2 и меняющий свои высоту и температурное положение в зависимости от температуры старения, обусловлен термоупругим мартенситным превращением (МП) (рисунок 3) [7, 8]. Характер ТЗВТ и ТЗ f^2 при охлаждении аналогичен, но отличается температурным гистерезисом упругих и неупругих эффектов величиной около 80 °С.

При увеличении продолжительности старения температура мартенситного максимума повышается, что свидетельствует об увеличении концентрации марганца в обогащенных им областях (рисунок 3). Высота фазового пика ВТ растет с увеличением времени старения при 440 °С, достигая максимального уровня при 15 ч, затем после 30 ч – несколько снижается. Старение при 540 °С вызывает вначале рост максимума до 7 ч, а затем, начиная с 12 часов – снижение (рисунок 3).

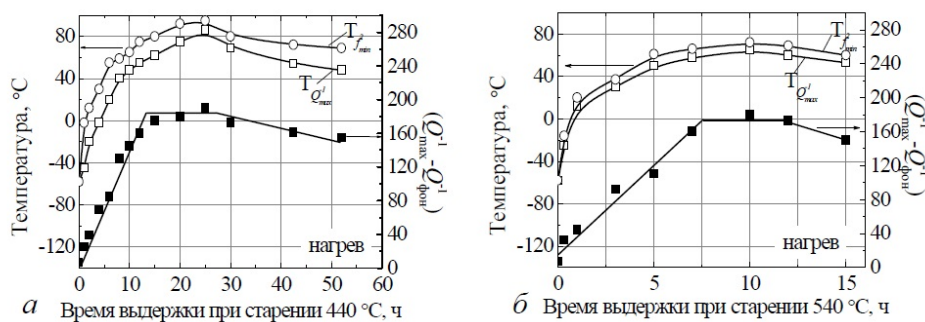


Рис. 3 Изменение параметров фазового пика внутреннего трения с увеличением продолжительности выдержки при старении 440 °С (а) и 540 °С (б) сплава 36Mn64Cu

Понижение температуры максимума ВТ является следствием снижения концентрации марганца в обогащенных областях.

Обобщение результатов рентгеноструктурного анализа и измерения упругих и неупругих характеристик позволило установить стадийность кинетики процесса распада γ – твердого раствора.

Как и в высокомарганцевых сплавах, на первой стадии старения однофазная ГЦК структура γ – твердого раствора закаленного сплава претерпевает расслоение по спинодальному механизму, сопровождающееся образованием нанокристаллических областей, обогащенных и обедненных Mn. В начале распада температура ГЦК-ГЦТ превращения в обогащенных Mn областях лежит ниже 20 °С, в результате чего при комнатной температуре фиксируется только кубическая фаза. По мере увеличения времени старения расслоение усугубляется, точка МП становится выше 20 °С и в структуре появляется тетрагональная фаза. Происходящее в нанокристаллических областях, обогащенных Mn ГЦК-ГЦТ превращение, в отличие от высокомарганцевых сплавов, по-видимому, не распространяется на обедненные Mn области.

На второй стадии спинодальный распад завершается, о чем свидетельствует стабилизация высоты фазового пика ВТ и его температуры. Последующее уменьшение высоты и температуры пика является свидетельством обеднения обогащенных областей марганцем, в связи с возможным выделением стабильной фазы α -Mn, которая не фиксируется рентгеноструктурным анализом вследствие малого ее количества.

Выводы.

1. В сплаве 36Mn64Cu происходит спинодальное расслоение при старении, следовательно, граница линии спинодали со стороны меди располагается при концентрациях менее 36 % Mn.

2. Кинетика распада γ -твердого раствора в сплаве 36Mn64Cu аналогична кинетике распада в высокомарганцевых сплавах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований – грант 13-08-97545 р_центр_a.

Библиографический список

1. Винтайкин Е.З., Литвин Д.Ф., Удовенко В.А. Тонкая кристаллическая структура в сплавах марганец-медь высокого демпфирования // ФММ. – 1974. – Т. 37. - № 6. – С. 1228-1237.

2. Vitek, J., Warlimont, H., On a metastable miscibility gap in Mn-Cu alloys and the origin of high damping capacity, Met. Sci. and Eng., 1976, Issue 4, pp. 7-13.

3. Винтайкин Е. З., Удовенко В. А., Дмитриев В. Б., Бичинашвили А. И., Метастабильные структуры в сплавах Mn-Cu. // Структурный механизм фазовых превращений металлов и сплавов: Сб. ст. – М.: Наука, 1976. – С. 86-91.

4. Винтайкин Е. З., Дмитриев В. Б., Удовенко В. А. Спинодальный распад в сплавах марганец-медь // ФММ. – 1978. – Т. 46. - С. 790-795.

5. В. В. Матвеев, Г. Я. Ярославский, Б. С. Чайковский, С. Ю. Кондратьев, Сплавы высокого демпфирования на медной основе – Киев: Наукова думка, 1986. – 208 с.

6. Удовенко В. А., Маркова Г. В., Ростовцев Р. Н. Сплавы системы Mn-Cu. Структура, свойства. – Тула: Гриф и К, 2005. – 152 с.

7. Блантер, М. С., Головин, И. С., Головин, С. А. [и др.] Механическая спектроскопия металлических материалов – М.: МИА, 1994. – 256 с.

8. Сугимото, К., Мидзутани, К. // Нихон киндзоку гаккай ск. – 1975. – № 5. – С. 503-511.

9. Попова Е.Е., Спектор Э.Н. Особенности формирования метастабильных структур в сплавах системы Mn-Cu // МиТОМ. 1985. № 4. С. 39-41.

СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА(III)

А.А. Княщук, Е.М. Баян, Т.Г. Лупейко

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия, ekbayan@sfnu.ru

Наноматериалы на основе диоксида титана широко применяются в науке и технике благодаря его уникальным физико-химическим и технологическим свойствам. Особый интерес к диоксиду титана наблюдается в последнее время из-за его фотокаталитических свойств, используемых в очистке воды и воздуха от органических загрязнителей [1]. Модифицирование диоксида титана катионами металлов значительно расширяет спектр поглощения TiO_2 , помогает равномерному распределению заряда на поверхности наноразмерной частицы, что улучшает свойства диоксида титана. Перспективной модифицирующей добавкой являются катионы железа (III) с близкими к титану (IV) радиусами, что дает возможность образования полупроводниковых гетероструктур с новыми полезными свойствами [2-4].

В данной работе изучены свойства наноразмерных материалов на основе диоксида титана, модифицированного ионами железа (III), полученных из неорганических прекурсоров химическим методом из водных растворов [5].

Синтезированные материалы были исследованы термогравиметрическим-дифференциально-термическим анализом (прибор синхронного термического анализа ТГ-ДТА/ДСК STA 449⁰C/4 G JupiterJupred) для определения оптимальных температур прокаливания. Фазовый состав полученных образцов изучен рентгенофазовым анализом (порошковый дифрактометр ARLX'TRA, Thermo ARL). Качественный анализ фазового состава выполнен с использованием баз данных (картотеки) PDF-2 и программы PCPDFWIN.

Изучено влияние добавки ионов железа (III) в диапазоне 0,1-30 мол.% на свойства наноразмерных материалов на основе диоксида титана. Рентгенофазовым анализом установлено, что материалы с низким содержанием Fe³⁺ до 10 мол.% представляют собой анатазную модификацию. Для материалов с высоким содержанием Fe³⁺ (10-30 мол.%) по мере увеличения температуры прокаливания наблюдается увеличение доли рутильной модификации (рис. 1), которая обладает более низкими фотокаталитическими свойствами. Кроме того, при высоком содержании Fe³⁺ (30 мол.%) в системе наблюдается взаимодействие оксидных фаз с образованием титаната железа Fe₂TiO₅.

Установлено, что средние размеры кристаллитов на пике анатаза (101) для всех полученных материалов не превышают 30 нм. При этом увеличение температуры прокаливания и повышение содержания Fe³⁺ в системе приводят к увеличению размера частиц.

Фотокаталитическая активность синтезированных материалов изучена по реакции деградации метиленового синего в растворе [5]. Установлено,

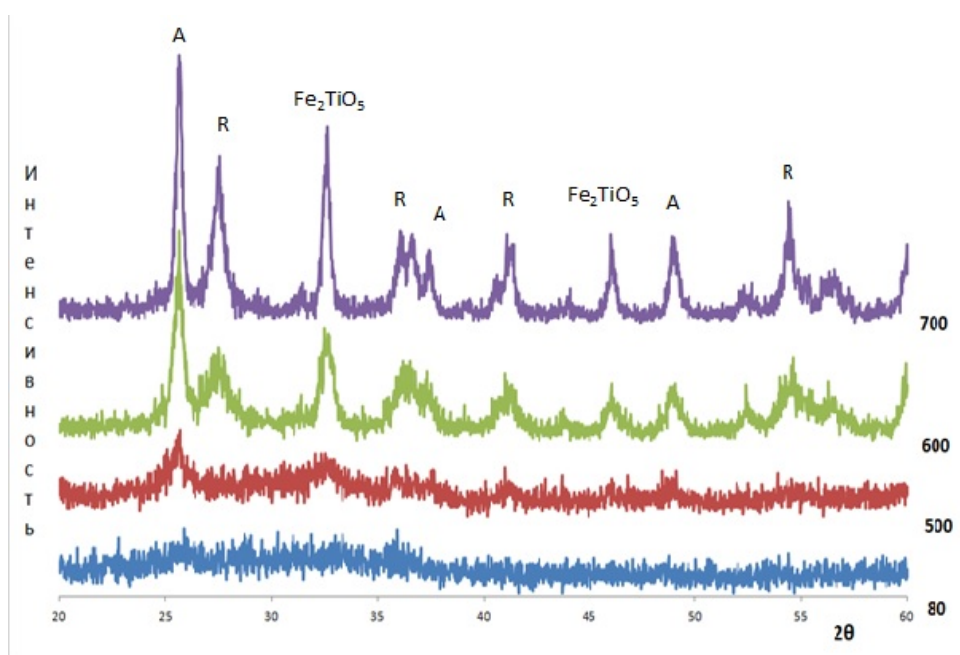


Рис. 1. Рентгенограммы материалов, модифицированных 30 мол.% Fe³⁺

что при увеличении содержания Fe^{3+} и температуры прокаливания снижается фотокаталитическая активность, что связано с уменьшением площади поверхности материала и увеличением доли рутильной модификации.

Определение адсорбционной активности синтезированных материалов проводили по метиленовому синему (ГОСТ 4453-74). Вид изотермы адсорбции указывает на полимолекулярную адсорбцию на пористом адсорбенте. Сорбционная способность не прокаленных материалов максимальна и снижается при увеличении температуры прокаливания, что связано с увеличением размера частиц и уменьшением площади поверхности материала. Установлено, что синтезированные материалы обладают высокой сорбционной активностью.

Библиографический список

1. Chuan Wang, Hong Liu, Yanzhen Qu. TiO_2 -Based Photocatalytic Process for Purification of Polluted Water: Briding Fundamentals to Applications // J. of nanomaterials. V. 2013. P. 14.
2. Т.А. Седнева, Э.П. Локшин, М.Л. Беликов, А.Т. Беляевский. Структура и морфология порошков диоксида титана, модифицированного железом // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. №11. С. 1323-1332.
3. Yihe Zhanga, Keke Chenga, Fengzhu Lva, Hongwei Huanga, Bin Feib, Ying Hea, Zhengfang Yec, Bo Shen Photocatalytic treatment of 2,4,6-trinitotoluene in red water by multi-doped TiO_2 with enhanced visible light photocatalytic activity. 2014. 452. P. 103-108.
4. Chin Jung Lina, Ya Hsuan Lioub, Yichi Zhanga, Chi Liang Chend, Chung-Li Donge, Szu-Ying Chenb, Galen D. Stuckyс. Mesoporous Fe-doped TiO_2 sub-microspheres with enhanced photocatalytic activity under visible light illumination. // Applied Catalysis B: Environmental. 2012. 127. P. 175-181.
5. E.M. Bayan, T.G. Lupeiko, L.E. Pustovaya, A.G. Fedorenko. Synthesis of Titanium Dioxide: The Influence of Process Parameters on the Structural, Size and Photocatalytic Properties. - "Advanced Materials - Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications". Springer Proceedings in Physics, V. 175, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer. 2016. 707. P. 51-60.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМИДА-6

Н.Б. Курбонов¹, Г.Б. Курбонов²

¹Таджикский национальный университет, г. Душанбе, Таджикистан,
knomvarb.0502@gmail.com

²Худжандский государственный университет им. академика Б. Гафурова,
г. Худжанд, Таджикистан

Полиамиды, как конструкционные материалы широко применяются в различных областях техники и быта [1, 2]. С появлением наноуглеродных материалов возникла необходимость модификации полиамидов наночастицами для улучшения их эксплуатационных характеристик и расширения границы работоспособности [3-5].

Цель работы заключается в изучении влияния наноуглеродных материалов (НУМ) на структуру, деформационное и термическое поведение полиамида-6. В качестве объектов исследования использовали порошки из полиамида-6 (ПА-6) и наноуглеродных материалов таких как фуллерен C₆₀ с химической чистотой 99,7%, фуллереновая сажа (ФС) с 12% содержанием фуллерена C₆₀, фуллереновая чернь (ФЧ) и наноалмазы (НА). Композитные пленки получали методом термобароспекания из смеси порошка ПА-6 с НУМ при температуре 2800С и давлении 50 атм. Концентрацию НУМ меняли в интервале C=0-10% масс. Спрессованные пленки быстро охлаждали в водяной бане при 200. Механические свойства образцов изучали на разрывной машине РМ-1 со скоростью деформации 0,01с⁻¹, тепловые свойства композитов исследовали на термоанализаторе DSC 204F Netzsch со скоростью нагревания и охлаждения 10 град./мин., рентгенографические исследования на больших и малых углах рассеяния проводили соответственно на дифрактометрах ДРОН-2 и КРМ-1, использовали медное излучение фильтрованное никелем.

Полиамид 6 (поли-ε-капроамид, найлон-6, капрон) – синтетическое полиамидное волокно, получаемое из поликапроамида - продукта полимеризации капролактама. Формула полимера имеет вид: [-HN(CH₂)₅CO-]_n. Впервые поликапролактама как полимер для формования полиамидного волокна (под названием перлон) был синтезирован в 1938 г. в Германии Паулем Шлаком, работавшим в компании I.G. Farben. В 1943 г. в Германии было создано промышленное производство поликапролактама мощностью 3,5 тыс. тонн в год с использованием в качестве исходного сырья фенола, сначала производилось грубое капроновое волокно, применявшееся в качестве искусственной щетины, затем на основе поликапролактамовых волокон стали производить парашютный шелк, корд для авиационных шин и буксировочные тросы для планеров.

В бывшем СССР Рымашевская Ю.А., Кнунянц И.Л. и Роговин в 1942 году показали возможность полимеризации ϵ - капролактама в линейный полимер и осуществили (в 1947 году) серию работ по синтезу волокнообразующих полиамидов, в ходе которых изучили условия бекмановской перегруппировки оксимов циклогексана в капролактаме, определили оптимальные условия полимеризации лактамов и очистки полиамида от мономера, первое производство поликапролактама в СССР было запущено в 1948 г. в городе Клин, Московской области.

Ряд свойств полиамидов зависит от их кристаллического устройства, в частности от содержания воды. Полиамиды взаимодействуют с окружающей средой, обратимо впитывая влагу, при этом вода собирается в аморфных областях полиамида. Так, например в окружении воздуха, полиамид 6 принимает примерно 2,5-3,5% воды, а полиамид 610 около 0,5%. Влагопоглощение полиамидов напрямую влияет на их долговечность.

В следующей таблице представлены некоторые свойства полиамидов.

	Полиамид 6	Полиамид 66 (6,6)	Полиамид 610 (6,10)	Полиамид 612 (6,12)	Полиамид 11	Полиамид 12
Температура плавления, °С	220	260	215	213	198	178
Плотность, г/см ²	1,084- 1,235	1,13 - 1,14	1,04	1,3	1,03	1,01

Как показали рентгенографические исследования, большеугловые рентгенограммы (БР) композитов ПА-6+ФС, ПА-6+ФЧ, ПА-6+НА были практически идентичными. На БР образцов наблюдается аморфное гало, положение максимума 2 θ и радиальная полуширина $\Delta 2\theta$ которого с увеличением концентрации НУМ остаются постоянными, а интенсивность гало несколько снижается, следы агрегации НУМ не обнаруживаются (рис. 1а, кривые 1 и 2). Следовательно, молекулы НУМ не взаимодействуют с агрегациями молекул матрицы. На БР системы ПА-6+С60 начиная с 3% на фоне аморфного гало проявляется рассеяние от кристаллических агрегатов С60 и с ростом содержания С60 интенсивность рефлексов фуллерена С60 повышается, но при этом положение аморфного гало и его полуширина остаются постоянными (рис. 1а, кривая 3). Малоугловые рентгенограммы (МР) всех композитов и их изменения с увеличением концентрации НУМ также однотипны. На МР композита ПА-6+ФС наблюдается диффузное рассеяние, интенсивность которого растет с увеличением концентрации НУМ (рис. 1б). Темп роста интенсивности рассеяния на малоугловых рентгенограммах ПА-6+НА и ПА-6+ФС выше в сравнении с ПА-6+ФЧ и ПА-6+С60. Это свидетельствует о том, что,

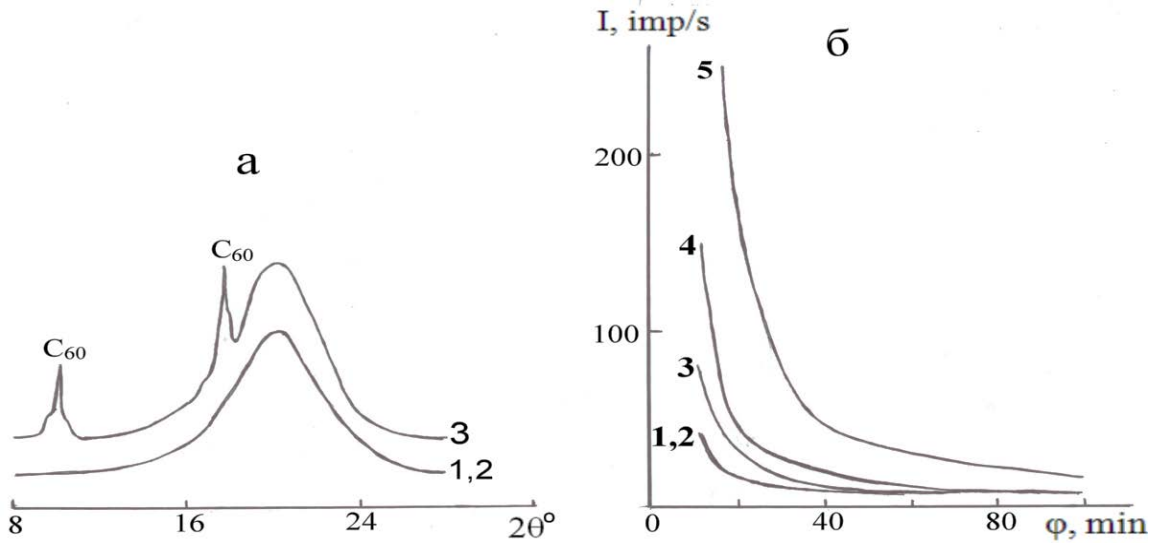


Рис. 1. Большеугловые (а) и малоугловые (б) рентгенограммы композита ПА-6+ФС: а: 1- чистый ПА-6; 2 – ПА-6+10%ФС; 3 – ПА-6+3% C_{60} ; б: 1- $C=0$; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10% ФС

во-первых, внедрение наночастиц сопровождается изменением микрогетерогенности структуры, порождением большого числа микронеоднородностей типа пор, трещин и др., обуславливающих повышение интенсивности диффузного рассеяния (рис. 1б); во-вторых, наночастицы НУМ в большой степени располагаются в разрыхленных аморфных областях композитов, способствуя развитию процессов структурной и межструктурной пластификации матрицы. Это, в свою очередь, приводит к изменению механических и тепловых свойств композитов [4, 5].

На рис. 2 в качестве примера приведены деформационные кривые композитов ПА-6+ФС, поскольку вид кривых других исследованных композитов одинаков [6]. Результаты определения механических характеристик композитов – предела прочности σ и текучести σ_T , предельной деформации образца ε и текучести ε_T , и их изменения сведены в таблицу 1. Из таблицы 1 видно, что рост концентрации НУМ в интервале $C = 0-3\%$ сопровождается постепенным снижением σ и σ_T , ε и ε_T , а затем при $C > 3\%$ их резким уменьшением. Лишь в композите ПА-6+ФС наблюдается сохранение и/или медленные изменения σ , σ_T , и ε , ε_T с увеличением доли добавок НУМ, что важно для практики.

На рис. 3 представлены типичные термограммы композита ПА-6+ФС в 1-ом и во 2-ом циклах нагревания и охлаждения, а результаты термографических исследований композитов сведены в таблицу 2. Из рис. 3 и таблицы 2 видно, что в 1-ом цикле нагревания на всех термограммах композитов в интервале температур $T=60-1400^\circ$ наблюдаются широкие эндопики с максимумами в области $T=100-1100^\circ$,

Таблица 1

Механические свойства композитов

Композит	σ , МПа	ε , %	E, МПа	σ_T , МПа	ε_T , %
ПА-6. исх.	75	290	280	48	40-50
ПА-6+1%ФС	46	165	920	37	15-20
ПА-6+3%ФС	43	40	2000	42	10-12
ПА-6+5%ФС	41	20	2000	-	-
ПА-6. исх.	75	290	280	45	25-30
ПА-6+ 1%ФЧ	75	260	240	37	15-20
ПА-6+ 3%ФЧ	63	220	260	37	15-20
ПА-6+ 5%ФЧ	50	170	280	30	10-15
ПА-6+ 10%ФЧ	40	80	260	37	5-10
ПА-6+1%С60	62	260	310	26	15-20
ПА-6+5%С60	26	140	290	-	-
ПА-6+10%С60	10	40	240	-	-
ПА-6 исх.	75	290	280	47	40-50
ПА-6+1%НА	75	280	280	33	40
ПА-6+3%НА	51	10	880	-	-
ПА-6+5%НА	39	10	880	-	-
ПА-6+10%НА	32	10	880	-	-

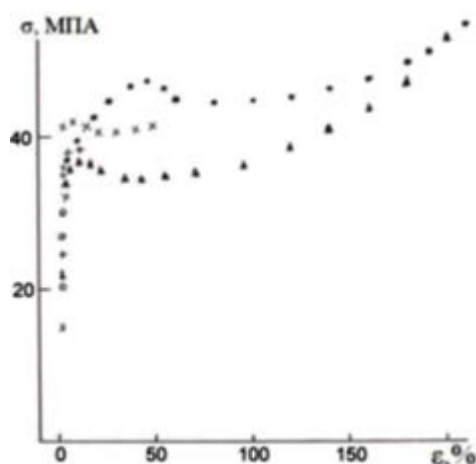


Рис. 2. Кривые деформации композитов ПА-6+ФС. ● - 1 – С=0; ▲ - 2 – 1; х - 3 -3; ○ - 4 -5; + - 5 -10% ФС

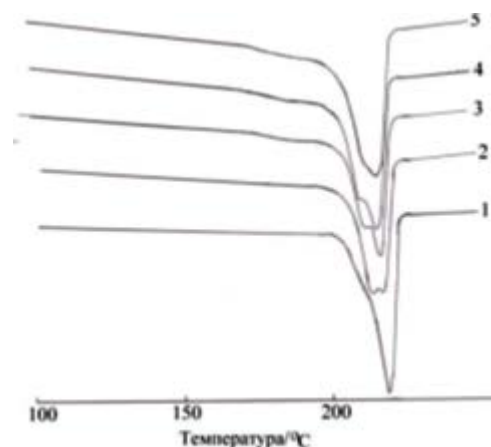


Рис. 3. Термограммы композита ПА-6+ФС во 2-ом цикле теплового воздействия

а также синглетный эндотик плавления $T_{пл}=220,5^{\circ}$, при охлаждении образцов наблюдается экзотик кристаллизации $T_{к}=187^{\circ}$.

С ростом концентрации НУМ в 1-ом цикле $T_{пл}$ (С) композитов ПА-6+С₆₀ и ПА-6+ФС уменьшается на 4° , в то время как для других композитов это изменение составляет 1-20, при постоянстве $T_{к}=187^{\circ}$. Во 2-ом цикле нагревания наблюдается дублетный пик плавления с $T_{1пл}\approx 212^{\circ}$ и $T_{2пл}=220,5^{\circ}$, интенсивность 2-го пика всегда несколько больше

Компонента	1 цикл		2 цикл	
	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{пл1}, ^\circ C$	$T_{пл2}, ^\circ C$	$T_k, ^\circ C$
исх. ПА-6	220,5	211	220	187
ПА-6+1% C_{60}	218	211	215	187
ПА-6+3% C_{60}	217	211	215	187
ПА-6+5% C_{60}	216	211	215	187
ПА-6+10% C_{60}	216,5	210	216,5	187
исх. ПА-6	220,5	212	220	187
ПА-6+1% ФС	220,5	213	216	188,5
ПА-6+3% ФС	218	212	217	186
ПА-6+5% ФС	218	211	217	185
ПА-6+10% ФС	216	211	216	184
ПА-6+1% ФЧ	220	214	218	187
ПА-6+3% ФЧ	220	212	218	184
ПА-6+5% ФЧ	219	213	217,5	186
ПА-6+10% ФЧ	218	212	215	183
ПА-6+1% НА	219,5	214	218	187
ПА-6+3% НА	220	214	218	187
ПА-6+5% НА	219	214	217	188
ПА-6+10% НА	219	214	218	188

в сравнении с первым. С ростом доли НУМ интенсивность 2-го эндопика снижается до уровня 1-го пика и/или же сливается с ним, причем средние значения $T_{2пл}$ (С) и разности $\Delta T = T_{2пл}$ (С) - $T_{1пл}$ (С) для всех композитов остаются практически неизменными как в 1-ом цикле теплового воздействия.

Перейдем к структурной интерпретации термограмм. В 1-ом цикле нагревание охлаждение доминирующим является аморфное состояние ПА-6 (δ -форма), во 2-ом цикле теплового воздействия происходит полиморфное превращение в структуре т.е. δ -форма трансформируется в α -и γ -формы кристаллитной структуры с близкими температурами плавления (для δ -формы температура плавления T_1 и для γ -формы T_2). Как отмечается в [7] γ -форма ПА-6 относительно нестабильна в сравнении с δ -формой; при внешних воздействиях (температура, вытяжка и др.) наблюдается $\gamma \leftrightarrow \alpha$ переход в структуре ПА-6. По-видимому, структурными факторами обусловлены наблюдаемые изменения на термограммах композитов.

Таким образом, из результатов исследований влияние НУМ на структуру и свойства пиамида-6 специфично, и в полимерах разного класса оно проявляется по-разному.

Библиографический список

1. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Л. Нильсен. - М.: Химия, 1979. – 312 с.
2. Многокомпонитные полимерные системы / под ред. Р.Ф. Голда. -М.: Химия, 1974. – 327 с.
3. Туйчиев Ш. Влияние фуллерена C₆₀ на структуру и физические свойства полиэтилена / Ш. Туйчиев, Б.М. Гинзбург, Д. Рашидов и др. // Известия АН РТ, 2007. - Т.129. - №4. - С. 68-72.
4. Туйчиев Ш. Влияние фуллерена C₆₀ на структуру и механические свойства полиэтилена: технологический аспект / Ш. Туйчиев, Б.М. Гинзбург, Д. Рашидов и др. // Высокомолек. соед. Сер. А, 2011. -Т. 53. -№ 6. - С. 883-896.
5. Туйчиев Ш. Влияние фуллерена C₆₀ на структуру и механические свойства тонких пленок из полиметилметакрилата и других карбоцепных полимеров винилового ряда: Технологический аспект / Ш. Туйчиев, Б.М. Гинзбург, Д. Рашидов и др. // Высокомолек. соед. Сер. А, 2012. -Т. 54. -№ 8. - С. 1283-1296.
6. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы / Ф.Х. Джейл. -Л.: Химия, 1968. – 552 с.
7. Туйчиев Ш. Исследование влияния нанокристаллических частиц на структуру, механические и тепловые свойства полиамида-6 / Ш. Туйчиев, Б. Гинзбург, Д. Рашидов, Ш. Акназарова и др. // Вестник Таджикского национального университета, 2015 - № 1. - С. 75-79.

ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННАЯ ОБРАБОТКА МИКРОПОЛОСТЕЙ В КРЕМНИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАКЕТОВ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ИМПУЛЬСОВ

А.И. Курочкин¹, В.М. Волгин², О.Е. Грачев³

¹АО ЦКБА, г. Тула, Россия, andrey.kurochkin@ckba-tula.ru

²Тульский государственный университет, г. Тула, Россия, volgin@tsu.tula.ru

³ООО "КВАРЦ Групп", г. Домодедово, Россия, grachevoleg@list.ru

В последние годы область применения полупроводниковых материалов существенно расширилась, в том числе и в отраслях, не связанных с микроэлектроникой. Помимо общеизвестных полупроводниковых свойств, кремний так же обладает хорошими прочностными и упругими свойствами. Кремниевые подложки с изготовленными в них микрополостями используются, например, в качестве пресс-форм для литья пластмасс под давлением [1].

Ввиду высокой хрупкости и твердости кремния, механическая обработка данного материала вызывает затруднения. В связи с этим в настоящее время микрополости в кремнии получают методами травления (в основном, химического и плазменного). Данные методы позволяют достигнуть высокого качества обработанной поверхности, но ввиду трудоемкости нанесения маски и длительного времени протекания процесса травления данный метод нельзя назвать высокоэффективным.

В связи с этим разработка методов получения микрополостей сложной формы в заготовках из монокристаллического кремния является актуальной задачей.

Одним из наиболее эффективных методов обработки электропроводных материалов, обладающих высокой хрупкостью и твердостью, является электроэрозионная обработка (ЭЭО). Однако исследования обработанной поверхности полупроводников, подвергшихся ЭЭО, показали, что в результате воздействия импульсных тепловых нагрузок формируется нарушенный слой с типичными для эрозионной обработки дефектами - сколами, лунками и микротрещинами, которые ухудшает качество обработанной поверхности [2-4]. В связи с этим электроэрозионная обработка деталей из полупроводниковых материалов не получила широкого распространения.

Главной причиной образования микротрещин и других дефектов нарушенного слоя является перепад температуры, который возникает при воздействии плазменного канала разряда на поверхность заготовки. В результате анализа работ, посвященных исследованию физических основ ЭЭО, было установлено, что основным фактором, определяющим тепловой режим на поверхности заготовки, является ток в канале разряда [5, 6]. Для снижения термонапряжений в зоне воздействия канала разряда, необходимо уменьшить скорость нарастания тока и ограничить его максимальное значение.

Чтобы реализовать управление током в импульсе при ЭЭО был разработан режим электроэрозионной обработки пакетами высокочастотных импульсов (далее ЭЭО ПВИ). При ЭЭО ПВИ вместо одного импульса большой длительности подается пакет высокочастотных импульсов сверхмалой длительности. Изменение скважности импульсов внутри пакета позволяет изменять среднее значение тока, протекающего через канал разряда. Из-за малой длительности импульсов и очень короткой паузы между ними канал разряда во время паузы сохраняется. Таким образом, за счет изменения скважности можно осуществлять управление мощностью, выделяющейся в канале разряда и средней величиной тока.

Для исследования процесса ЭЭО ПВИ было проведено

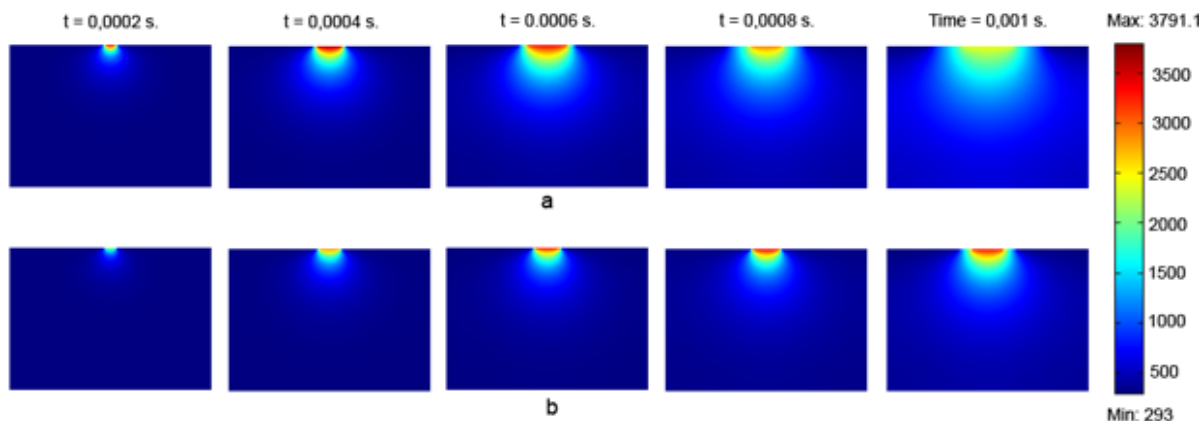


Рис. 1. Изменение температурного поля во внутреннем объеме образца при воздействии единичного импульса (а) и пакета высокочастотных импульсов (б)

математическое моделирование электрофизических процессов в межэлектродном промежутке. Моделирование проводилось при помощи программных пакетов MathCAD и COMSOL Multiphysics. В результате моделирования распределения температурного поля во внутреннем объеме кремниевой заготовки было установлено, что в случае воздействия пакета высокочастотных импульсов, температура на поверхности образца нарастает значительно медленнее, чем в случае воздействия единичного импульса. В результате обеспечивается более “мягкий” режим нагрева (рис. 1), который должен привести к снижению вероятности появления дефектов измененного слоя.

В результате экспериментальных исследований была получена микрополость в кремнии методом ЭЭО ПВИ (рис. 2).

Обработанная поверхность полученной микрополости была подвергнута исследованиям методами оптической и зондовой микроскопии. Исследования проводились при помощи сканирующего зондового микроскопа Solver PRO P47H и оптического микроскопа

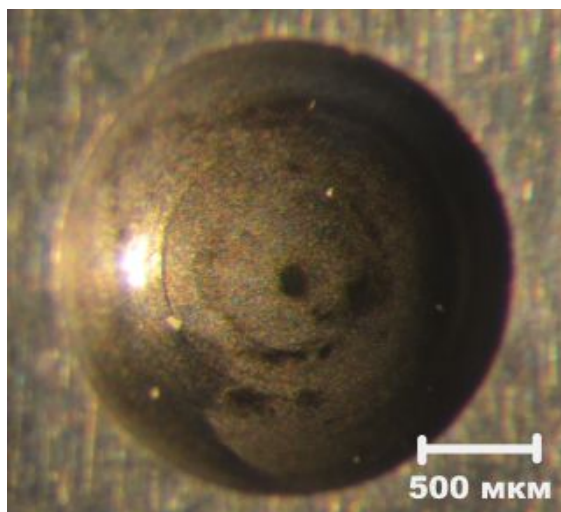


Рис. 2. Микрополость в кремнии, полученная методом ЭЭО ПВИ

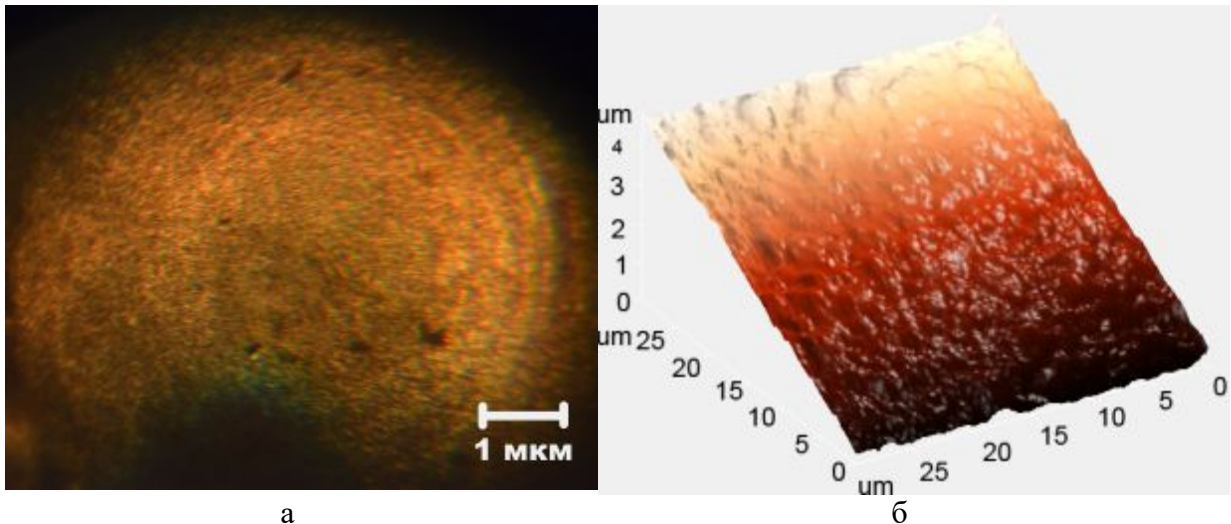


Рис. 3. Обработанная поверхность микрополости: а – изображение с оптического микроскопа; б – изображение СЗМ (3D)

Carl Zeiss Jena. Для исследования шероховатости обработанной поверхности полученных образцов использовался профилограф – профилометр Surf Corder 1400a.

Исследования показали, что поверхность микрополости образована единичными эрозионными лунками, которые в результате наложения друг на друга сформировали ее профиль. На изображениях, полученных при помощи СЗМ и оптического микроскопа микротрещин и иных дефектов измененного слоя не наблюдается (рис. 3).

При исследовании поверхности микрополости на профилографе - профилометре было установлено, что величина шероховатости обработанной поверхности составляет 0.05 мкм. Данный показатель свидетельствует о высоком качестве обработанной поверхности. Особо следует отметить, что микрополость была получена за один проход без каких-либо дополнительных мер по улучшению качества обработанной поверхности.

Таким образом, в результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований была показана возможность электроэрозионной обработки кремния с высоким качеством поверхности и без образования различного рода дефектов поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Базовая часть госзадания, проект 1096).

Библиографический список

1. Ivanov A., Mescheder U. Silicon electrochemical etching for 3D microforms with high quality surfaces // *Advanced Materials Research*. 2011. V. 325. P. 666-671.
2. Luo Y.F., Chen C.G., Tong Z.F. Investigation of silicon wafering by wire EDM // *Journal of Materials Science*. 1992. V. 27(21). P. 5805-5810.
3. Peng W.Y., Liao Y.S. Study of electrical discharge machining technology for slicing silicon ingots // *Journal of Materials Processing Technology*. 2003. V. 140(1). P. 274-279.
4. Yu P.H., Lee H.K., Lin Y.X., Qin S.J., Yan B.H., Huang F.Y. Machining characteristics of polycrystalline silicon by wire electrical discharge machining // *Materials and Manufacturing Processes*. 2011. V. 26(12). P. 1443-1450.
5. Han F., Jiang J., Yu D. Influence of discharge current on machined surfaces by thermo-analysis in finish cut of WEDM // *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2007. V. 47(7). P. 1187-1196.
6. Kunieda M., Lauwers B., Rajurkar K.P., Schumacher B.M. Advancing EDM through fundamental insight into the process // *CIRP Annals-Manufacturing Technology*. 2005. V. 54(2). P. 64-87.

АМД-МЕТОДЫ КАК СРЕДСТВО ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ И ОЦЕНКИ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

А.И. Кустов¹, В.М. Зеленев¹, И.А. Мигель²

¹Воронежский государственный педагогический университет,

²ВУНЦ ВКС ВВА им. профессора Жуковского Н.Е. и Гагарина Ю.А.,
г. Воронеж, Россия, akvor@yandex.ru

Любые материалы обладают набором характеристик, обусловленных уровнем конкретного масштабного фактора (нано-, микро-, мезо-, макроразмерного). Достоверная и объективная информация о материале связана с полнотой получаемых сведений и степенью взаимосвязи масштабных уровней. При этом существует настоятельная необходимость расширения возможностей анализа структуры и ее особенностей, а также отдельных дефектов или их систем. В настоящей работе главная цель – выявление и характеристика структурных элементов микро- и наноуровней с помощью таких инновационных методов контроля структуры и свойств материалов как методы акустомикроскопической дефектоскопии (АМД-методы) [1,2].

Для решения проблемы изучения выбранных классов объектов было предложено использовать АМД-методы, которые должны были обеспечить

ряд преимуществ по сравнению с уже применяемыми. В частности, они обеспечивают визуализацию подповерхностных структур на различной глубине от поверхности, что возможно благодаря прозрачности большинства материалов для акустических волн (АВ) [3]. Любые типы неоднородностей, практически всегда, имеют существенно отличающиеся от основного для данного материала импеданса. Поэтому, дефектные места, отслоения, микро- и нанотрещины выявляются с высоким контрастом и позволяют наблюдать как их геометрию, так и “коллективные” характеристики – количество, размеры, форма, пространственное распределение. Для нанесенных покрытий, при использовании $V(Z)$ -кривых, строятся дисперсионные кривые, по которым неразрушающим способом экспрессно рассчитываются толщины покрытий (в нашем случае с точностью до ~50 нм).

Методика. Поставленные задачи по изучению приповерхностных слоев и композиционных материалов, определению параметров наноструктур успешно решаются АМД-методами. Суть их изложена в более ранних работах [4, 5] и заключается в использовании акустических волн различной длины для акустической визуализации и измерении ряда физических характеристик объектов исследования с помощью интерференционных $V(Z)$ -кривых.

Используя акустическую линзу (рис. 1) специальной конфигурации (с $R_L \sim n \cdot 10$ мкм) и механическое сканирование образца в x - y -плоскости получаем акустические изображения структуры материала на различных глубинах от поверхности вдоль оси линзы Z . Для оптимального подбора геометрии линзы и типа ИЖ необходимо учитывать распределение энергетических коэффициентов трансформации на основе волновых представлений (см. 1-5). Полученные на основе этих выражений зависимости для конкретных подложек и ИЖ представлены на рис.2. Амплитудные коэффициенты отражения и трансформации:

$$R_L = \frac{Z_L \cdot \cos^2 2\theta_s + Z_s \cdot \sin^2 2\theta_s - \tilde{Z}}{Z_L \cdot \cos^2 2\theta_s + Z_s \cdot \sin^2 2\theta_s + \tilde{Z}}, \quad (1)$$

$$T_L = \frac{\rho_l}{\rho_s} \cdot \frac{2Z_L \cdot \cos 2\theta_s}{Z_L \cdot \cos^2 2\theta_s + Z_s \cdot \sin^2 2\theta_s + \tilde{Z}}, \quad (2)$$

$$T_s = \left(-\frac{\rho_l}{\rho_s} \right) \cdot \left(\frac{2 \cdot Z_s \cdot \sin 2\theta_s}{Z_L \cdot \cos^2 2\theta_s + Z_s \cdot \sin^2 2\theta_s + \tilde{Z}} \right), \quad (3)$$

$$\tilde{Z} = \frac{\rho_l v_l}{\cos \theta_l}; \quad Z_L = \frac{\rho_s v_L}{\cos \theta_L}; \quad Z_s = \frac{\rho_s v_s}{\cos \theta_s}. \quad (4)$$

\tilde{Z} , Z_L , Z_s - импедансы продольных и поперечных АВ в соответствующих средах.

Энергетические коэффициенты отражения и трансформации

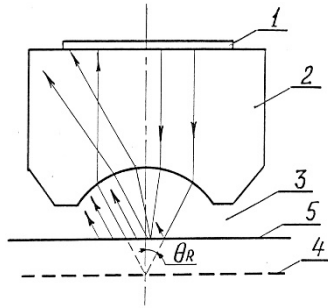


Рис. 1. Акустическая ячейка (1- пьезопреобразователь, 2-звукопровод Al_2O_3 или $\text{Si} \langle 111 \rangle$, 3-иммерсионная жидкость, 4-плоскость акустического изображения, 5-поверхность образца)

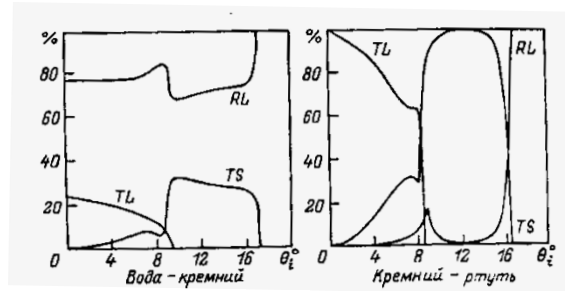


Рис. 2. Расчетные кривые энергетических коэффициентов трансформации АВ на поверхности объекта (TL – для продольных, TS – для поперечных, RL – для отраженных АВ)

$$RL = 100 \cdot R_L^2; \quad TL = 100 \cdot \frac{\tilde{Z}}{Z_L} \cdot T_L^2 \cdot \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^2; \quad TS = 100 \cdot \frac{\tilde{Z}}{Z_s} \cdot T_s^2 \cdot \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^2. \quad (5)$$

где смысл соответствующих обозначений (ρ – плотность материала и v – скорость АВ) ясен из рис. 3.

При анализе разрешающей способности сканирующего акустического микроскопа (САМ) обязательно должна учитываться величина сферической абберации акустической линзы (см. рис. 3), прежде всего поперечная. Проведенные нами расчеты показали, что для разработанного макета САМ и использовании таких ИЖ как H_2O , Hg , ацетона и др., при частотах $\sim 0,5$ ГГц абберация не превышает 30% от величины разрешающей способности (~ 3 мкм). Последняя рассчитывалась и экспериментально для твердотельных объектов различной физической природы (рис. 5, 6).

Эксперимент. В первой части работы были проведены исследования ряда покрытий из никеля (Ni) на различных полупроводниковых и диэлектрических подложках (ЦТС-35, Si , GaP , GaAs и др.). Полученные образцы обрабатывались при различных температурных режимах. В частности, отжиг при 200°C в течение 4 часов проводили к необратимым адгезионным нарушениям. Изменение Z позволяло отчетливо определять с точностью до десятых долей микрометров областей с пониженной адгезией (рис.4). Эта же задача решалась и с помощью $V(Z)$ -кривых [4]. Пример такой зависимости, полученной для монокристалла $\text{Si} \langle 111 \rangle$ на частоте 0,5 ГГц представлен на рис. 4. Измерение уровня поглощения АВ

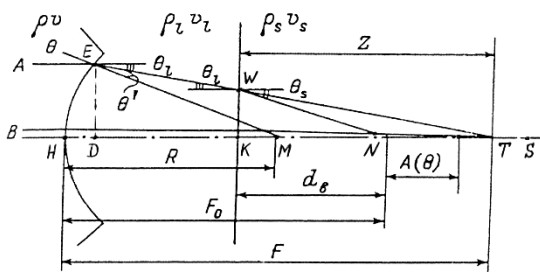


Рис. 3. Схема оценки величины сферической абберации акустической линзы САМ

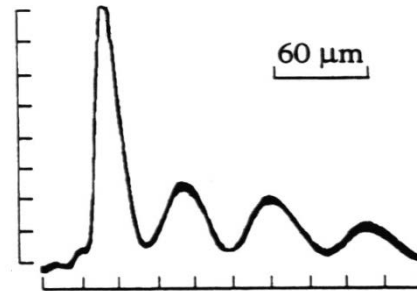


Рис. 4. Характерная интерференционная зависимость – $V(Z)$ -кривая – для монокристаллического кремния Si <111> ($f = 0,5$ ГГц, масштаб 20 мкм/дел., и 1 V по вертикальной оси)

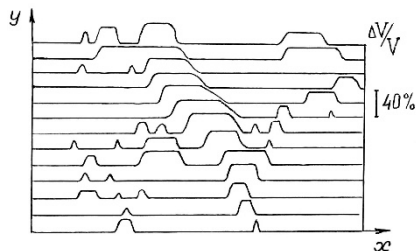


Рис. 5. Оценка адгезионных свойств Ni покрытия к керамической подложке с применением характерных $V(Z)$ -кривых (между полосами сканирования 25 мкм)

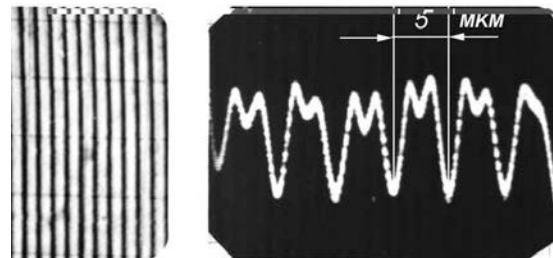


Рис. 6. Демонстрация определения ширины трещин в режиме визуализации и по сигналу строки при работе САМ на пределе разрешения ($\sim 2,3$ мкм) (частота 0,5 ГГц)

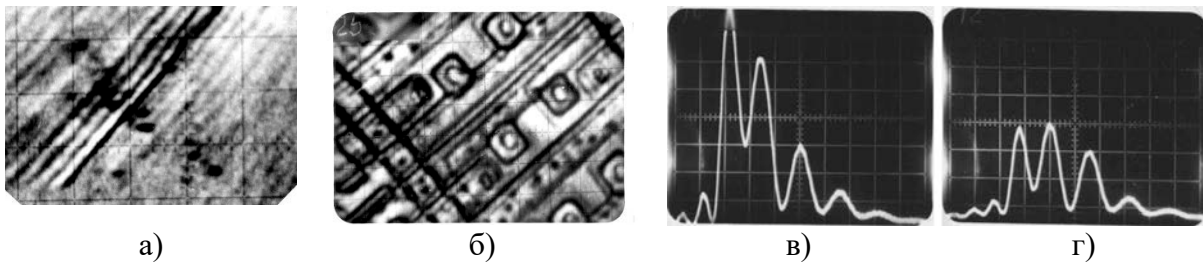


Рис. 7. а) Оценка разрешающей способности САМ по акустическим изображениям (90×60 мкм²); б) трещина толщиной 0,2 мкм в кристалле кремния Si <111> (60×40 мкм², $f=0,5$ ГГц); в) и г) трансформация $V(Z)$ -кривых в районе микротрещины в твердотельном объекте (масштаб по горизонтали 12 мкм/ дел., по вертикали 1 дел. – 0,2 V)

на поверхности образцов по главному максимуму $V(Z)$ -кривых позволяет рассчитывать адгезионные характеристики покрытий с точностью до сотен нанометров (рис. 5).

На рис. 6 и 7 представлены результаты оценки разрешающей способности применяемого САМ по акустическому изображению и визуализация трещины в сотню нанометров в кристаллическом кремнии.

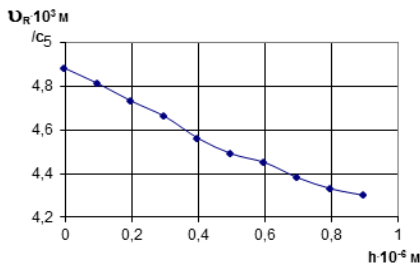


Рис. 8. Дисперсионная зависимость U_R от толщины покрытия из Ni на подложке (Si <111>)

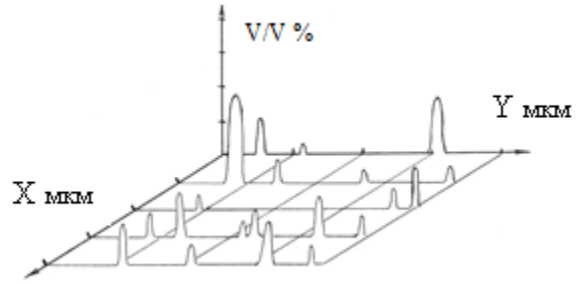


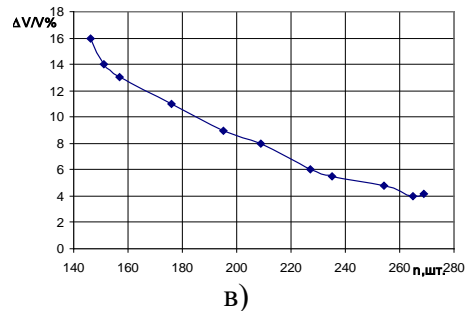
Рис. 9. Выявление микротрещин в Ge <111> в режиме V(Z)-кривых



а)



б)



в)

Рис. 10. Сравнительные изображения оптическое а) и акустическое б) ИСНК-3 с частицами наполнителя ЦТС-35 ($Z = -30-35$ мкм, масштаб 24 мкм/дел); в) зависимость коэффициента затухания $\Delta V/V$ от количества частиц наполнителя в растре САМ (ИСНК-3 с частицами ЦТС-35)

Такого типа дефекты могут быть выявлены и в режиме V(Z)-кривых (рис. 7в и 7г).

При построении для выбранных материалов дисперсионных зависимостей (рис. 8) погрешность определения толщины слоя покрытия составляет $\sim n \cdot 10^{-2}$ мкм, где $n \sim 3-6$. Разработанная методика эффективна и при выявлении разнотолщинности слоев, обладает высокой степенью локальности. Методика V(Z)-кривых (рис. 7) позволила выявить координаты микротрещин (шириной в доли мкм) на поверхности монокристаллов на площадях 500×500 мкм² (рис. 9).

Отдельного внимания заслуживает изучение композитов АМД-методами. Их преимущества проявляются благодаря существенным различиям акустического импеданса (ρv) матрицы и наполнителя. Пример сравнительных оптического (слева) и акустического (справа) изображений рис. 10а и б. В отличие от оптики, акустика позволяет определять как количество частиц наполнителя (в растре), рассчитывать его объемную долю, оценивать равномерность распределения, изучать свойства границ матрица-наполнитель. При подборе оптимальных свойств пьезокомпозитов и режимов их изготовления решающее значение имеют именно пречисленные выше параметры.

Таким образом, в работе:

– предложено применить АМД-методы как средство изучения структуры и оценки свойств наноматериалов, представлены их основы, объясняющие принципы получения акустических изображений, а также измерений скоростей ПАВ и уровня затухания АВ в материалах по $V(Z)$ -кривым;

– представлены результаты исследований свойств слоистых структур в виде акустических изображений и $V(Z)$ -кривых; продемонстрированы методики выявления и оценки параметров неоднородностей АМД-методами;

– получен ряд дисперсионных зависимостей скорости ПАВ для материалов со слоями, позволяющих оценивать толщину слоев с точностью до десятков нанометров; представлены результаты изучения АМД-методами полимерных композитов, демонстрирующие выявление формы, количества и распределения частиц наполнителя, влияние этих параметров на свойства композита.

Библиографический список

1. Weaver J.M.R., Plett C., Somekh M.G., Briggs G.A.D. Acoustic microscopy of Solid Materials // *Metallography*. 1985. V. 17 . P. 3-34.

2. Морозов А.И., Чжан Сунгень, Кустов А.И. Акустомикроскопические исследования структуры полимерных пьезокомпозитов // *Дефектоскопия*. 1994 . № 9. С. 87–93.

3. Мигель И.А., Кустов А.И. Оценка уровня свойств межзеренных границ и изучение структуры поверхностей раздела в металлических материалах методами акустомикроскопической дефектоскопии // *Материаловедение*. 2010. № 2(155). С. 9-14.

4. Мигель И.А., Кустов А.И. Изучение металлических слоев и полимерных композитов с помощью акустических волн // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, том 12, № 2, 2015. – ISSN 1811-1416. С. 241-247.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛОТНЫХ И МЕЗОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК TiO_2 В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

А.М. Мальтанова¹, С.К. Позняк¹, М.С. Старикевич², Т.В. Гаевская¹

¹НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета,
г. Минск, Беларусь, annamaltanova@gmail.com, poznyak@bsu.by

²Университет Авейро, г. Авейро, Португалия

Реакция восстановления кислорода (РВК) имеет большое значение для электрохимической технологии, поскольку является основным катодным процессом в топливных элементах, а также играет важную роль для понимания механизмов коррозии и интерпретации многих лабораторных экспериментов [1]. Низкая скорость этой реакции в обычных условиях определяет необходимость оптимального выбора электрокаталитически активного электрода. Известно, что наилучшим электрокатализатором для этой реакции является платина, широкое применение которой ограничено ее высокой стоимостью. В связи с этим, весьма актуальны исследования, направленные на поиск новых каталитически активных материалов электродов. В настоящее время, среди таких каталитических систем повышенное внимание привлекает наноструктурированный диоксид титана, который используется в качестве носителя для металлических наночастиц, так как может усиливать их электрокаталитическую активность за счет сильного электронного взаимодействия "металл-подложка" [2]. В связи с этим представляет интерес детальное исследование электрокаталитической активности самой оксидной матрицы.

В качестве такой матрицы нами были выбраны мезопористые пленки из вертикально расположенных слоев нанотрубок TiO_2 , как перспективный материал для создания металл-оксидных каталитически активных систем благодаря их развитой поверхности, высокой химической устойчивости и нетоксичности [3]. В настоящей работе было исследована их электрокаталитическая активность в реакции восстановления кислорода в щелочной среде и сопоставлена с активностью плотных поликристаллических пленок диоксида титана.

Плотные поликристаллические пленки диоксида титана были нанесены на титановую подложку из 1% раствора полибутилтитаната (ПБТ) в третбутаноле с последующим прогревом при 450°C в течение 1 часа.

Слои вертикально расположенных нанотрубок TiO_2 со средним внутренним диаметром 50-60 нм были получены методом анодного

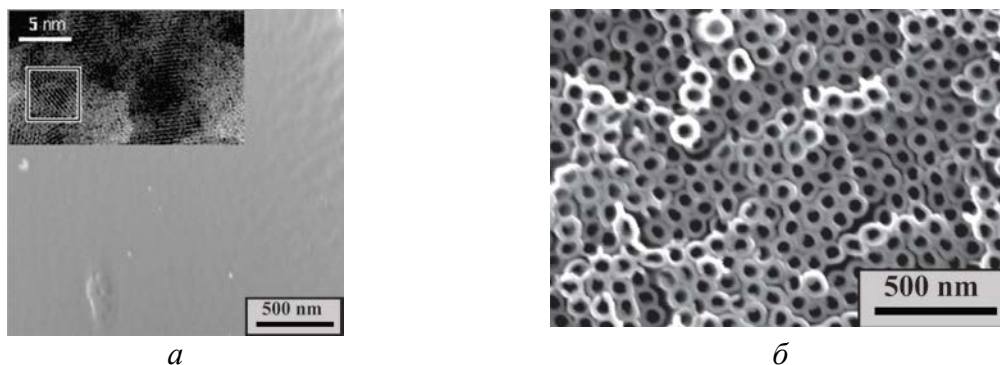


Рис. 1. СЭМ микрофотографии поверхности плотных пленок TiO_2 (на вставке показан ВР ПЭМ снимок) (а) и слоев нанотрубок TiO_2 (б)

окисления химически полированных Ti электродов в этиленгликолевом электролите, содержащем 0,75 вес.% NH_4F и 2 об.% H_2O при линейном изменении напряжения от 0 до 40 В со скоростью 0,2 В/с с последующей выдержкой при $U = 40$ В в течение 1 ч. Для получения кристаллической структуры анатаза образцы были прогреты при 450°C в течение 3 ч.

Исследование электрокаталитической активности полученных электродов в реакции восстановления O_2 проводили в 0,1 М растворе KOH , который насыщали кислородом в течение 1 ч. Электрохимические исследования проводили на потенциостате AUTOLAB PGSTAT 302N, в стандартной трехэлектродной ячейке с платиновым противэлектродом и $\text{Hg}/\text{HgO}/1$ М KOH электродом сравнения.

На рисунке 1 представлены результаты высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВР ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) плотной пленки диоксида титана, полученной из ПБТ, и поверхности слоев нанотрубок диоксида титана, полученных методом анодного окисления. СЭМ микрофотографии плотной пленки диоксида титана указывают на морфологическую однородность образца при данном увеличении микроскопа (рис. 1а). Дифракционное изображение ВР ПЭМ плотной пленки TiO_2 (рис. 1а, вставка) показывает, что покрытие состоит из плотноупакованных нанокристаллитов анатаза. Согласно данным СЭМ, слои нанотрубок TiO_2 характеризуются упорядоченной структурой и имеют достаточно узкое распределение внутреннего диаметра пор 60 ± 5 нм и толщины стенок 12 ± 2 нм (рис. 1б). Толщина слоев нанотрубок составляет 6 ± 1 мкм. По данным рентгенофазового анализа, после термической обработки образцы нанотрубок имеют поликристаллическую структуру и характерные дифракционные пики, относящиеся к фазе анатаза.

На поляризационной кривой для плотного TiO_2 электрода (рис. 2а) наблюдается катодная полуволна, относящаяся к необратимому восстановлению растворенного молекулярного кислорода при потенциале

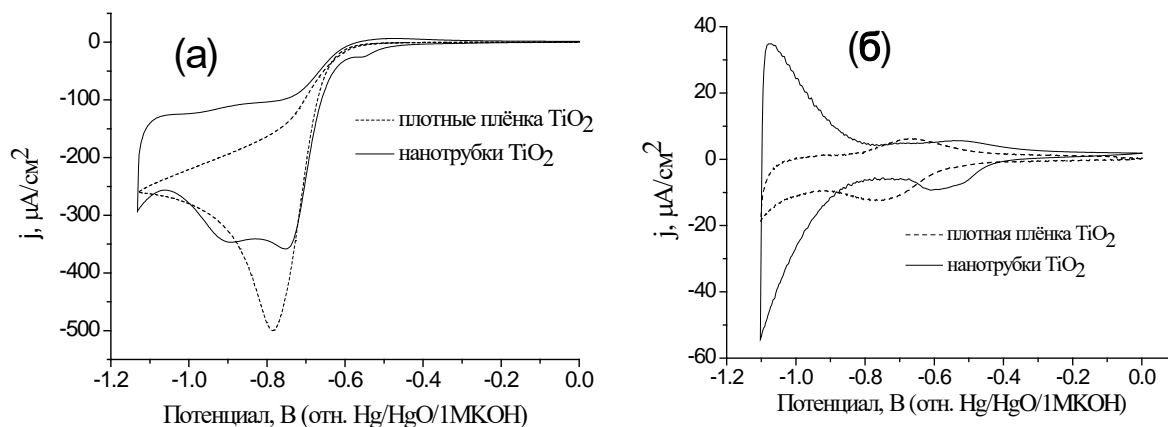


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы на электродах TiO_2 в насыщенном аргоном (а) и кислородом (б) 0,1 М растворе КОН

-0,71 В, что согласно литературным данным близко к потенциалу плоских зон TiO_2 [4]. На циклической вольтамперограмме, характеризующей восстановление кислорода на упорядоченных слоях нанотрубок наряду с первой волной (потенциал полувольты -0,69 В) появляется вторая волна при более отрицательных значениях потенциала. Первая волна электровосстановления кислорода на нанотрубках диоксида титана ниже по току в сравнении с плотным электродом, что может быть объяснено затрудненной диффузией молекул кислорода в нанопорах трубок TiO_2 . Для выяснения природы второй волны при -0,91 В были получены поляризационные кривые в насыщенном аргоном растворе 0,1 М КОН. Как следует из этих кривых (рис. 2б), наблюдается заметный рост темнового тока при потенциалах, близких по значению к потенциалу второй волны восстановления кислорода на нанотрубках. Согласно литературным данным этот рост катодного тока может быть связан с восстановлением Ti^{4+} до Ti^{3+} , сопряженным с интеркаляцией протона в кристаллическую решетку диоксида титана ($\text{Ti}^{4+} + e^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ti}^{3+}\text{H}^+$). Электровосстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} заметно более выражено для нанотрубок TiO_2 в сравнении с плотными пленками (рис. 2б).

Согласно модели предложенной в [2], восстановление O_2 протекает за счет взаимодействия молекул кислорода с Ti^{3+} , поверхностная концентрация которых увеличивается при катодной поляризации. Таким образом, появление второй волны восстановления кислорода на нанотрубках диоксида титана можно связать с более интенсивной генерацией Ti^{3+} на мезопористых электродах в сравнении с плотными.

Библиографический список

1. Baez V.B., Graves J.E., Pletcher D. The reduction of oxygen on titanium oxide electrodes // J. Electroanal. Chem. 1992. Vol. 340. P. 273-286.

2. Mentus S.V. Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide // *Electrochim. Acta*. 2004. V. 50. P. 27-32.

3. Roy P., Berger S., Schmuki P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 2904-2939.

4. Parkinson B., Decker F., Juliao J.F., Abramovich M., Chagas H.C. The reduction of molecular oxygen at single crystal rutile electrodes // *Electrochim. Acta*. 1979. V. 25. P. 521-525.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ СПЕКТР ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ СПЛАВА Ti-Nb-Ta

Е.Э. Новосветлова, Г.В. Маркова

Тульский государственный университет, г. Тула, Россия, sweta.novosvetloffa@yandex.ru

Одной из наиболее перспективных задач современного материаловедения является разработка титановых сплавов. Благодаря высокой удельной прочности, коррозионной стойкости и биосовместимости титановые сплавы широко используются в медицине для изготовления имплантатов. Материал для костных имплантатов должен обладать модулем упругости в максимальной степени приближенным к модулю упругости костной ткани ($E = 10 - 40$ ГПа) и проявлять эффект сверхупругости не менее 0,5 % [1]. Большинство титановых сплавов имеют более высокие значения модуля Юнга. Исследования последних лет показали, что к перспективным титановым сплавам для имплантатов относятся сплавы системы Ti-Nb-Ta, которые характеризуются сравнительно низкими значениями модуля упругости. Сплавы этой системы обладают, кроме прочего, эффектом памяти формы, который обусловлен развитием обратимого мартенситного превращения, предположительно, термоупругого типа [2]. Сплавы Ti-Nb-Ta изучены мало, а внутреннее трение в этих сплавах вообще не изучалось.

Целью данной работы было изучение температурной зависимости внутреннего трения и резонансной частоты, поскольку метод внутреннего трения является одним из наиболее эффективных методов изучения свойств.

1. Материалы и методики исследования

Для исследования использовались деформированные проволочные образцы сплава Ti-Nb-Ta с различной температурой отжига. Размеры образцов и режимы термической обработки приведены в таблице 1.

Измерение температурных зависимостей внутреннего трения (ТЗВТ) и резонансной частоты f_p ($T3f_p^2$) (величины, пропорциональной модулю

сдвига) проводили методом свободнотухающих крутильных колебаний, реализуемом на горизонтальном обратном крутильном маятнике РКМ-ТПИ.

Таблица 1

Термическая обработка и размеры исследуемых образцов

Номер образца	Предварительная деформация, ϵ	Термическая обработка	Размеры, мм		
			l	b	a
1	0,3	отжиг 600 °С, 0,5 ч.	52	1,52	1,38
2		отжиг 750 °С, 0,5 ч.	51,3	1,485	1,365

Релаксатор такого типа позволяет проводить измерения на образцах длиной 50-120 мм круглого или прямоугольного сечения в диапазоне температур от -150 °С до 600 °С. Интервал рабочих амплитуд деформации от 10^{-6} до 10^{-3} . Обратный крутильный маятник позволяет проводить измерения величины внутреннего трения в режиме свободных затуханий колебаний в частотном диапазоне от 1 до 10 Гц. Фон установки менее $1 \cdot 10^{-4}$ единиц ВТ.

Измерение ВТ проводилось в диапазоне температур от 25 до 600 °С. Непрерывный нагрев и охлаждение образцов осуществлялся со скоростью 2-4 °С/мин. Температуру образца измеряли при помощи термопары типа ТХА (хромель - алюмель). Частота колебаний маятника $\sim 1,5$ Гц.

Величину внутреннего трения определяли по формуле:

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi N} \cdot \ln \frac{A_1}{A_2}, \quad (1)$$

где A_1 и A_2 – значения амплитуд, между которыми производился счет числа N периодов свободнотухающих колебаний.

Частоту определяли по частотомеру.

Для расчетов, построения и обработки графиков использовалась программа Microsoft Office Excel 2007.

2. Результаты и их обсуждение

Результаты измерений температурной зависимости внутреннего трения Q^{-1} и резонансной частоты f^2 деформированного образца ($\epsilon=0,3$), отожженного при 600 °С (образец 1) представлены на рисунке 1.

При нагревании образца на кривой $Q^{-1}(T)$ наблюдается два пика внутреннего трения. Первый максимум в диапазоне температур от 25...135 °С, высотой $(20...23) \cdot 10^{-4}$. При охлаждении этот пик отсутствует. Упругие свойства в этой области при нагреве уменьшаются, что может свидетельствовать о протекании обратимого мартенситного превращения. При охлаждении модуль упругости практически не зависит от температуры.

Второй широкий максимум ВТ располагается в интервале температур 135...320 °С и имеет высоту $\sim 18 \cdot 10^{-4}$. При охлаждении пик находится в той же области температур и имеет высоту $\sim 13 \cdot 10^{-4}$. Характерной особенностью этого диапазона температур является повышение упругих констант при нагреве.

Кривая $Q^{-1}(T)$, полученная при охлаждении, практически идентична кривой, полученной при нагреве. Однако стоит отметить, что при охлаждении наблюдается отсутствие первого пика.

Результаты измерений температурной зависимости внутреннего трения Q^{-1} и резонансной частоты f^2 в образце, отожженном при 750 °С (образец 2) представлены на рисунке 2.

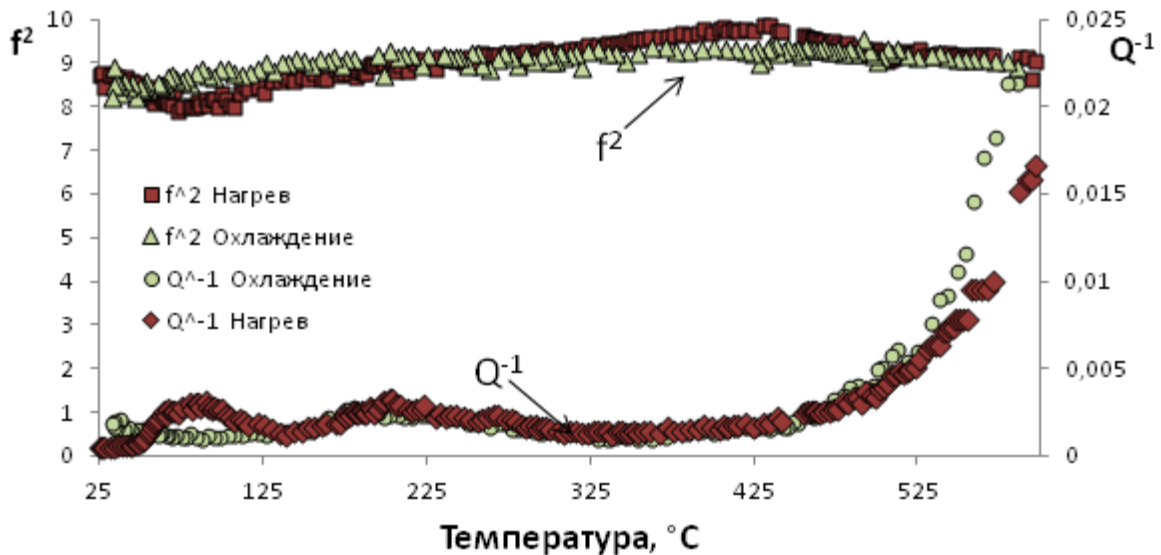


Рис. 1. ТЗВТ и ТЗ f^2 образца 1 ($\epsilon=0,3$; отжиг 600 °С)

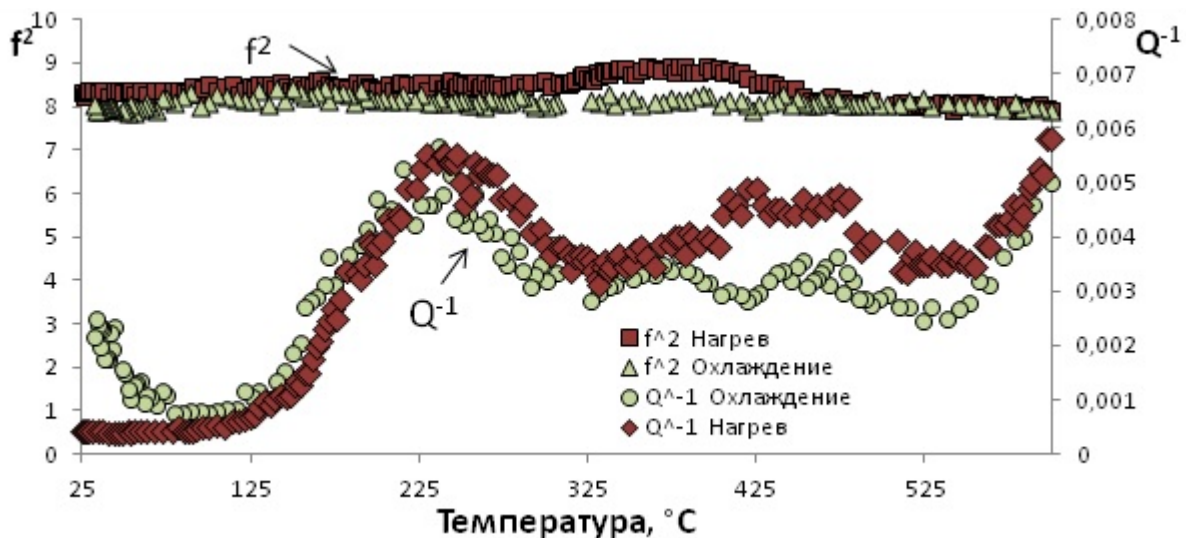


Рис. 2. ТЗВТ и ТЗ f^2 образца 2 ($\epsilon=0,3$; отжиг 750 °С)

На зависимости $Q^{-1}(T)$ можно выделить две характерные области. В интервале температур 120...330 °С (нагрев) наблюдается широкий максимум высотой $(3...4) \cdot 10^{-3}$. При охлаждении максимум немного смещается в область более низких температур (79...300 °С), высота пика остается неизменной. При этом упругие модули практически не демонстрируют зависимости от температуры.

В диапазоне температур 330...540 °С фиксируется вторая область повышенных значений ВТ, сопровождающаяся изменением упругих констант. В данной области при нагреве и при охлаждении отчетливый пик не фиксируется, а наблюдается высокий уровень рассеяния энергии.

Можно отметить область температур в диапазоне 35...120 °С, где при охлаждении наблюдается повышение значений ВТ. Но для более полного исследования этой области необходимо провести измерения в отрицательных температурах.

Таким образом, установлены три области повышенных значений внутреннего трения. В интервале температур 120...300 °С наблюдается широкий максимум, температурное положение которого не изменяется при нагреве – охлаждении. Можно предположить, что широкий максимум является суперпозицией нескольких парциальных пиков с разным временем релаксации. Упругие свойства в этой области температур практически не зависят от температуры как при нагреве, так и при охлаждении.

В диапазоне температур 330...600 °С в отожженном при 750 °С образце наблюдается высокий уровень рассеяния энергии, которое сопровождается экстремальным повышением упругих констант, но только при нагреве. Поскольку упругие модули являются аддитивными характеристиками, можно предположить, что в этой области происходит образование какой-то высокомодульной фазы, выделение которой и вызывает повышение f^2 . При охлаждении этот эффект отсутствует.

Максимум ВТ в интервале температур 35...120 °С, по-видимому, можно интерпретировать как эффект неупругости, который формируется вследствие развития мартенситного превращения. Об этом свидетельствует наличие температурного гистерезиса, а также заметное снижение упругих констант в области температур максимума. В работе [3] показано, что в сплаве Ti-22Nb-6Ta происходит мартенситное превращение термоупругого типа именно в этом диапазоне температур.

Библиографический список

1. Жукова Ю.С., Филонов М.Р., Прокошкин С.Д. Новые биосовместимые сверхупругие титановые сплавы для изготовления

медицинских имплантов // Нанотехнологии и охрана здоровья, Том IV, № 2(11) – 2012, с. 10-15.

2. Макмиллен М.К. Фазовые превращения в титане и его сплавах. - М.: Металлургия 1967, 74 с.

3. Дубинский С.М. Формирование наноструктур методами термомеханической обработки и повышение функциональных свойств сплавов Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta с памятью формы: автореф. дис. канд. тех-их наук НИТУ "МИСиС", Москва, 2013.

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОУПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

А.Л. Семенов, А.А. Гаврилюк, А.С. Середкин, А.Ю. Моховиков,
Н.В. Морозова Е.А. Голыгин, Б.В. Гаврилюк, В.И. Кокорин

Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия, zubr@api.isu.ru

Исследовано влияние одновременного воздействия постоянным электрическим током в диапазоне плотностей j от $3,54 \cdot 10^7$ до $4,42 \cdot 10^7$ А/м² и прикладываемых растягивающих напряжений величиной $\sigma_{pre} = 1,74 \cdot 10^8$ Па на температурные зависимости ΔE – эффекта ($\Delta E/E_0 = (E_H - E_0)/E_0$, где E_H и E_0 – модули упругости исследуемых образцов в магнитном поле H и в его отсутствии, соответственно) и динамические магнитные параметры быстро закаленных наноструктурированных проволок состава $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$ (константа магнитострикции $\lambda_s \approx (25 \div 30) \cdot 10^{-6}$) длиной 0,05 м и диаметром $1,2 \cdot 10^{-4}$ м. Обработка проволок осуществлялась на воздухе в течение 2 минут. Подобная обработка приводила к пластической деформации исследованных проволок с относительным удлинением $\Delta l/l_0$ до 2% (таблица 1).

Таблица 1
Зависимость относительного удлинения образцов от плотности тока предварительной обработки

j , МА/м ²	0	35.4	39.8	42.4	43.3	44.2
$\Delta l/l_0$, %	0	0	0.17	0.67	1.50	1.83

На рисунке 1 представлены полевые зависимости ΔE -эффекта проволок в процессе нагрева (а, в, д) и последующего охлаждения (б, г, е). Интервал температур нагрева составлял от 20° до 330°С.

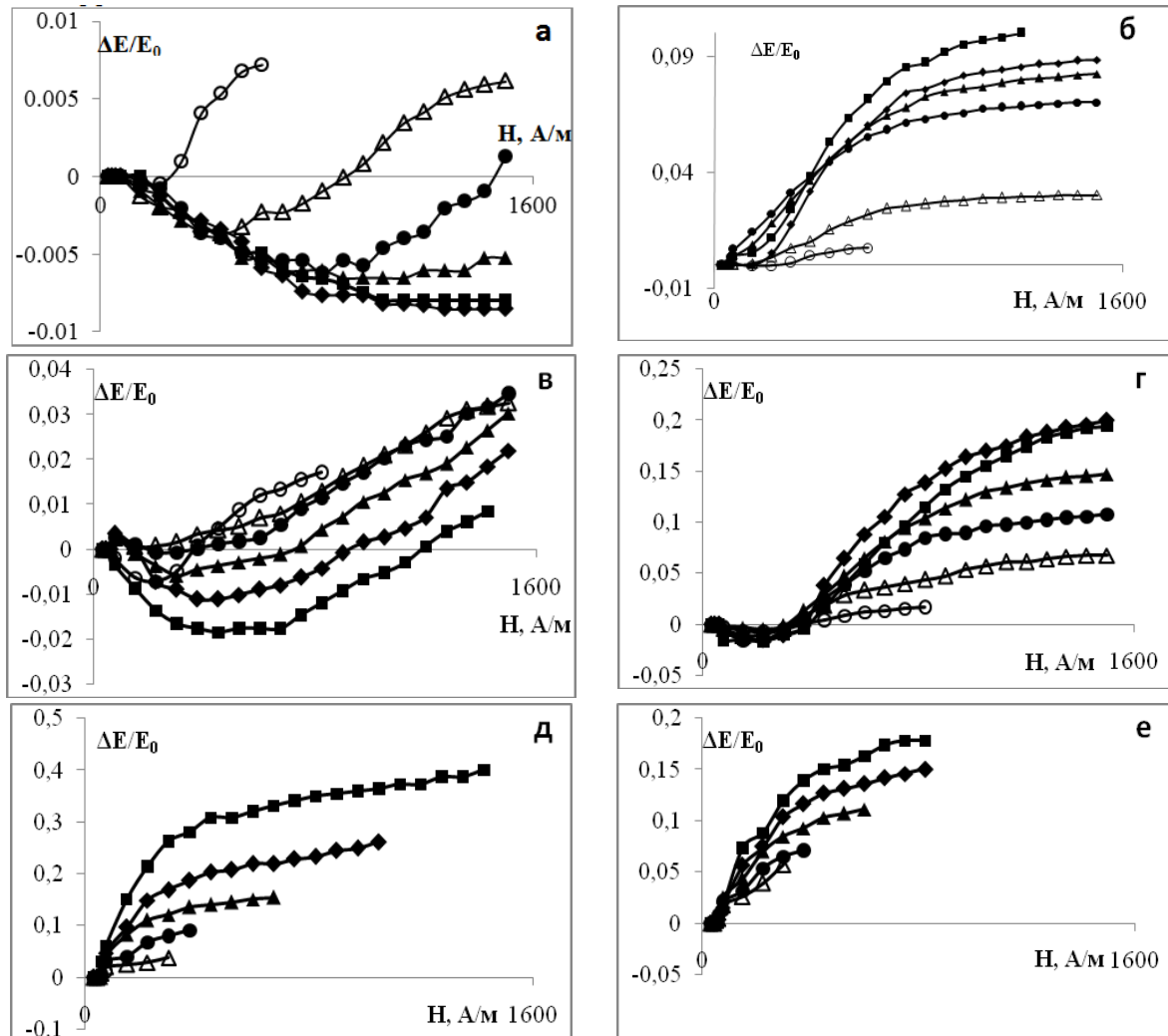
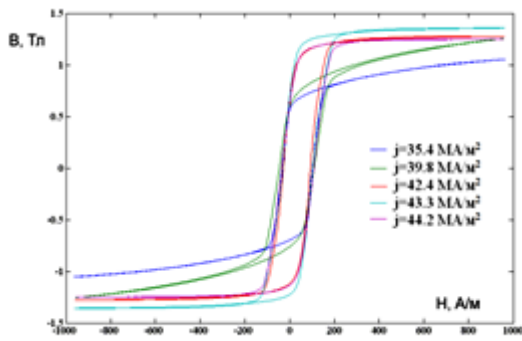


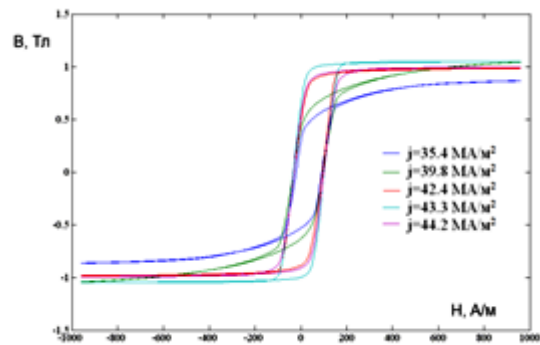
Рис. 1. Полевые зависимости ΔE -эффекта для проволок состава $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$, прошедших предварительную обработку током плотностью: (а,б) – $j=0$, (в,г) – $j=39.8 \text{ MA/m}^2$, (д,е) – $j=42.4 \text{ MA/m}^2$, при одновременном приложении растягивающих напряжений величиной $1,74 \cdot 10^8 \text{ Па}$. Зависимости (а,в,д) – нагрев; (б,г,е) – охлаждение. Температура нагрева/охлаждения: ■ – 20°C ; ◆ – 90°C ; ▲ – 150°C , ● – 210°C , ▲ – 270°C , ○ – 330°C

В необработанных проволоках реализуется отрицательный ΔE -эффект, т.е. наблюдается первоначальное уменьшение модуля упругости при приложении H . При нагреве до температур $T=210 - 330^\circ\text{C}$, на зависимости $\Delta E/E_0(H)$ появляется характерный минимум, который смещается с ростом T в область меньших H . При охлаждении образца в проволоках наблюдается только положительный ΔE -эффект (т.е. рост модуля упругости в магнитном поле). При этом значение ΔE -эффекта возрастает.

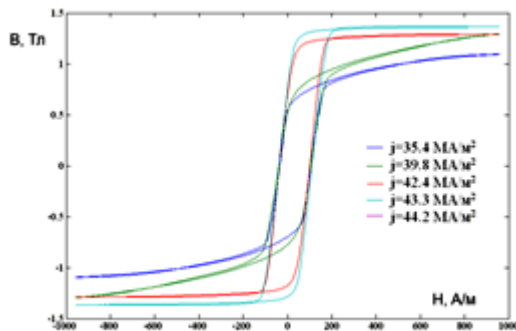
Обработка постоянным электрическим током плотностью $j=39.8 \text{ MA/m}^2$ совместно с приложением растягивающих напряжений ведет к увеличению абсолютного значения отрицательного ΔE -эффекта и появлению минимума на зависимости $\Delta E/E_0(H)$ при всех температурах



а



б



в

Рис. 2. Петли гистерезиса проволоки $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, прошедших обработку током с различной плотностью при одновременном действии растягивающих напряжений $\sigma=173.5$ МПа. а – $T=20^\circ\text{C}$, б – $T=270^\circ\text{C}$, в – $T=20^\circ\text{C}$ (после охлаждения)

нагрева. С ростом температуры нагрева проволоки минимум на зависимости $\Delta E/E_0(H)$ смещается в область меньших H . При последующем охлаждении проволоки наблюдается только положительный ΔE -эффект. Обработка постоянным электрическим током плотностью $j=4,42 \cdot 10^7$ А/м² приводит только к положительному ΔE -эффекту (до $\Delta E/E_0 = 0,4$) при всех T . При этом с ростом T значение $\Delta E/E_0$ уменьшается.

На рис. 2,3 представлены петли гистерезиса проволоки, полученные для образцов, обработанных при совместном пропускании постоянного электрического тока и действии растягивающих напряжений. К проволокам в процессе измерений прикладывались растягивающие напряжения в диапазоне σ от 0 до 164,8 МПа. Помимо этого образцы подвергались термоциклированию в интервале температур T от 20° до 270°C .

Как следует из полученных зависимостей, ход петель гистерезиса проволоки зависит от величины j . С ростом j значительно увеличивается его остаточная индукция B_r . При увеличении температуры нагрева проволоки от 20° до 270°C величина остаточной индукции уменьшается. При последующем охлаждении проволоки до комнатных температур наблюдается восстановление хода петель гистерезиса и динамических магнитных параметров к первоначальному состоянию.

С ростом растягивающих напряжений в процессе проведения измерений прямоугольность петель гистерезиса также возрастает. Наиболее заметно такое увеличение для проволок, обработанных при $j=39,7 \text{ MA/m}^2$ (рис. 3). При дальнейшем увеличении j до $42,4 \text{ MA/m}^2$ величина B_r и ее чувствительность к растягивающим напряжениям уменьшается. Такое уменьшение изменения B_r при увеличении

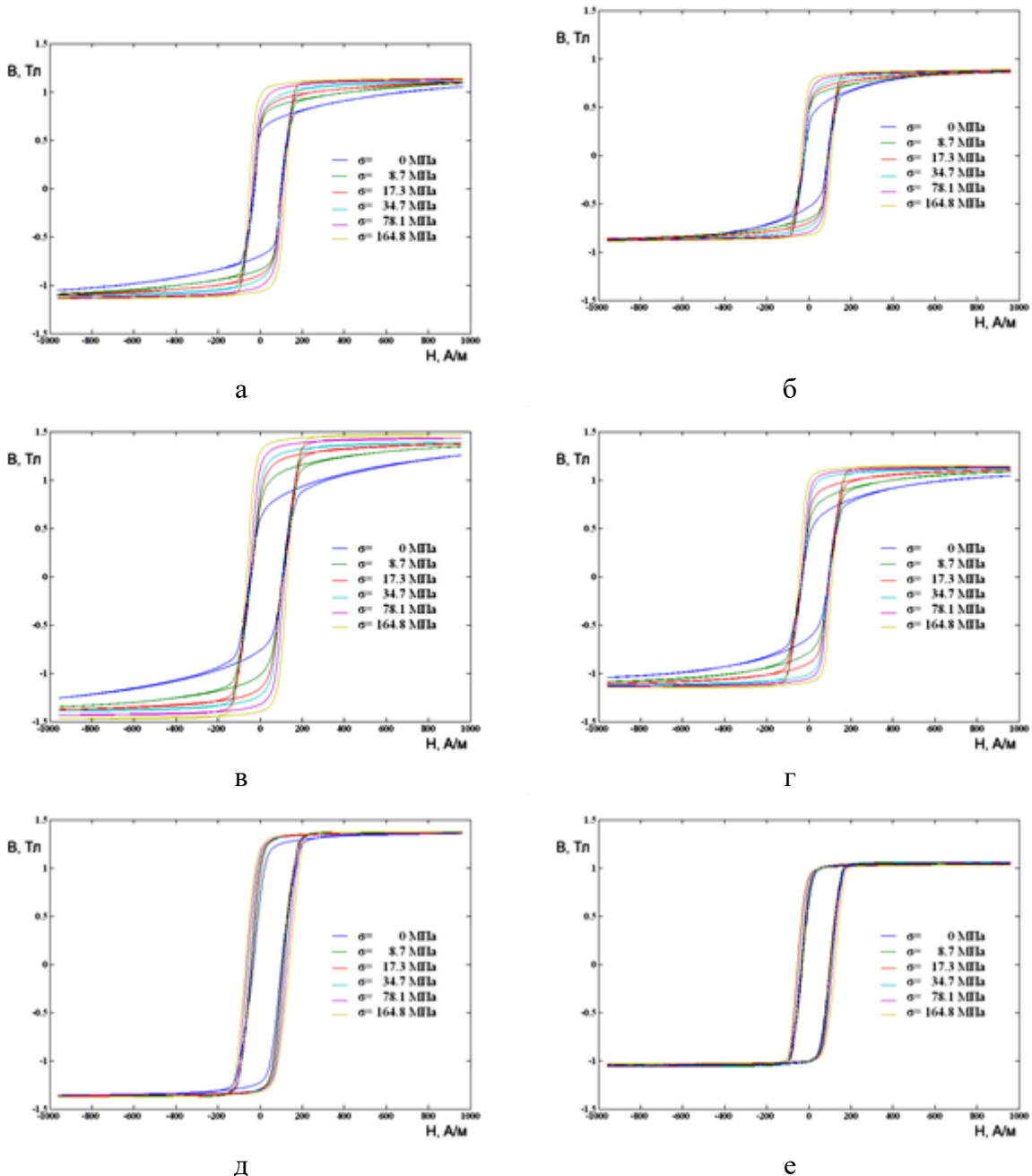


Рис. 3. Петли гистерезиса проволок $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, прошедших обработку током с различной плотностью при одновременном действии растягивающих напряжений $\sigma=173.5 \text{ МПа}$. Плотность тока обработки: (а,б) – $j=35.4 \text{ MA/m}^2$; (в,г) – $j=39.8 \text{ MA/m}^2$; (д,е) – $j=43.3 \text{ MA/m}^2$. Величины растягивающих напряжений в процессе измерений - на рисунках. Температура измерений - $T=20^\circ\text{C}$

растягивающих напряжений связывается с протеканием в исследованных проволоках процессов кристаллизации.

Таким образом, на основании проведенных исследований могут быть сделаны следующие выводы:

1. В быстрозакаленных наноструктурированных проволоках состава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ возникновение пластических деформаций приводит к изменению хода полевой зависимости ΔE – эффекта (переход от отрицательного ΔE – эффекта к положительному ΔE – эффекту), что связано с ростом объема ядра проволоки и увеличению вклада процесса смещения доменных границ при намагничивании проволоки по сравнению с процессами поворота намагниченности. При этом с ростом температуры нагрева проволоки абсолютная величина ΔE –эффекта уменьшается.

2. С ростом величины пластических деформаций наиболее значительно увеличивается остаточная индукция проволок, что также связано с ростом объема их ядра, перемагничивающегося смещением доменных границ. Наибольшую чувствительность магнитных параметров к действию растягивающих напряжений, прикладываемых в процессе измерений, имеют проволоки с выраженной пластической деформацией, не прошедшие стадии объемной кристаллизации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №.14-08-00339).

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Н.В. Тарасова, Д.Г. Силина, С.Н. Салтыков

Липецкий государственный технический университет,
г. Липецк, Россия, tarnv82@mail.ru

Переход материала в наноструктурированное состояние сопровождается улучшением его механических, физических и химических характеристик в целом. Однако в настоящее время практически не изучены закономерности влияния особенностей наноструктуры на коррозионные свойства гальванических покрытий и условия их электроосаждения. Тем не менее, ряд экспериментальных данных [1, 2] свидетельствует об улучшении коррозионной стойкости нанокристаллических покрытий по сравнению с их микрокристаллическими аналогами. Перспективным методом получения таких покрытий являются нестационарные токовые режимы. Известно, что использование импульсного электролиза позволяет

значительно улучшить характеристики формируемого покрытия [3, 4].

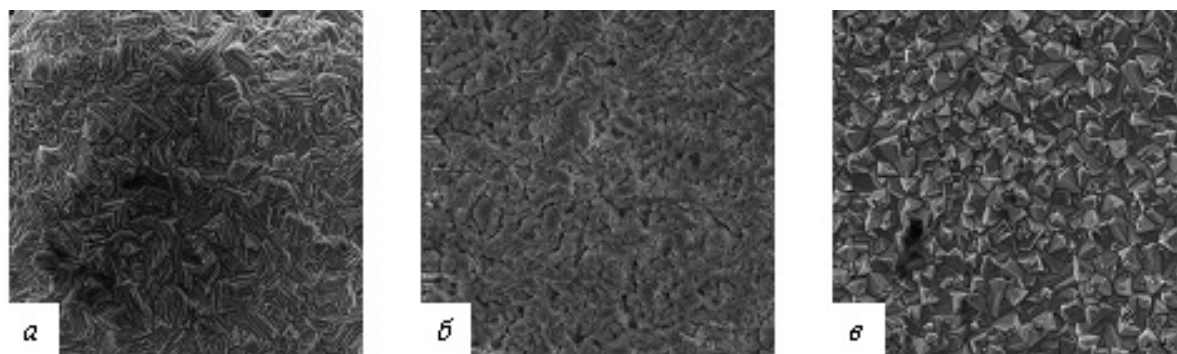


Рис. 1. СЭМ-изображения покрытий, полученных в условиях гальваностатической поляризации при $-0,004$ (а), $-0,008$ (б) и $0,035$ А/см² (в), $\times 6500$

Поэтому в работе была поставлена цель – проанализировать возможность получения нанокристаллических цинковых покрытий в условиях импульсного электролиза.

В данной работе исследовались условия электроосаждения нанокристаллических цинковых покрытий из электролита составом 250 г/л $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 40г/л $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 75г/л $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в условиях импульсной катодной поляризации. Покрытия осаждали на поверхность сталей 08Ю, 45 и 60 с использованием рабочей станции ZiveSP2. Оценка качества сформированного покрытия проводили методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), по результатам которой оценивали размер зерна и морфологию покрытия. В качестве факторов, влияющих на указанные характеристики покрытия, были рассмотрены: продолжительность импульса ($t_{\text{имп}}$) и паузы между импульсами (t_n), плотность тока в импульсе ($i_{\text{имп}}$), геометрическая развитость поверхности и структура подложки.

Для установления минимально допустимого значения $i_{\text{имп}}$ была осуществлена предварительная катодная поляризация стали 08Ю при плотности тока в интервале от $-0,004$ до $-0,035$ А/см². Последующая оценка размера зерна и морфологии покрытия показала, что равноосные кристаллиты с размером 4 мкм формируются при $-0,035$ А/см² (рис. 1в), таким образом, использование $i_{\text{имп}}$ менее указанного значения является нецелесообразным.

Изучение СЭМ-изображений стали 08Ю после импульсной катодной поляризации с $t_{\text{имп}}$ и t_n в интервалах от 1 до 10с (рис. 2), показало, что уменьшение величины $t_{\text{имп}}$ сопровождается уменьшением размера кристаллитов покрытия (d) и подчиняется зависимости: $d = 569,3\ln(t_{\text{имп}}) + 1248,7$ (рис. 3, кривая 1). В то время как изменение t_n оказывает влияние на

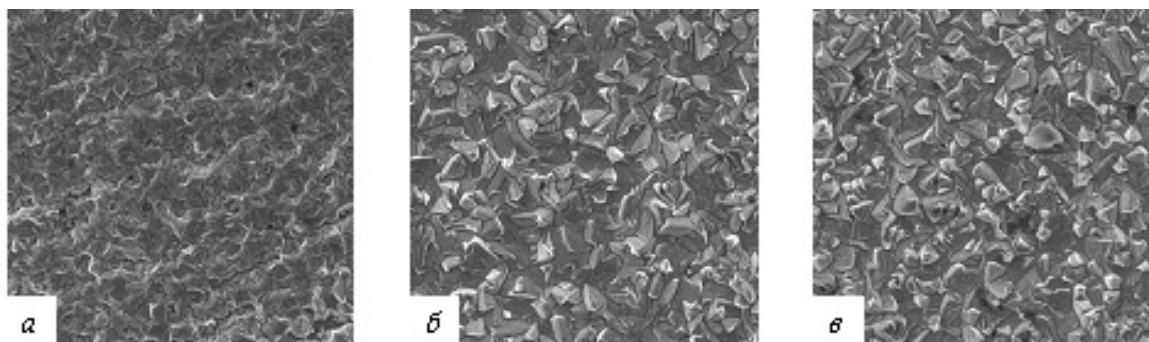


Рис. 2. СЭМ-изображения покрытий, полученных в условиях импульсной катодной поляризации: $i_{\text{имп}} = -0,035 \text{ A/cm}^2$, $t_n = 1 \text{ с}$ и $t_{\text{имп}}$ равной 1 (а), 5 (б) и 10 с (в), $\times 7000$

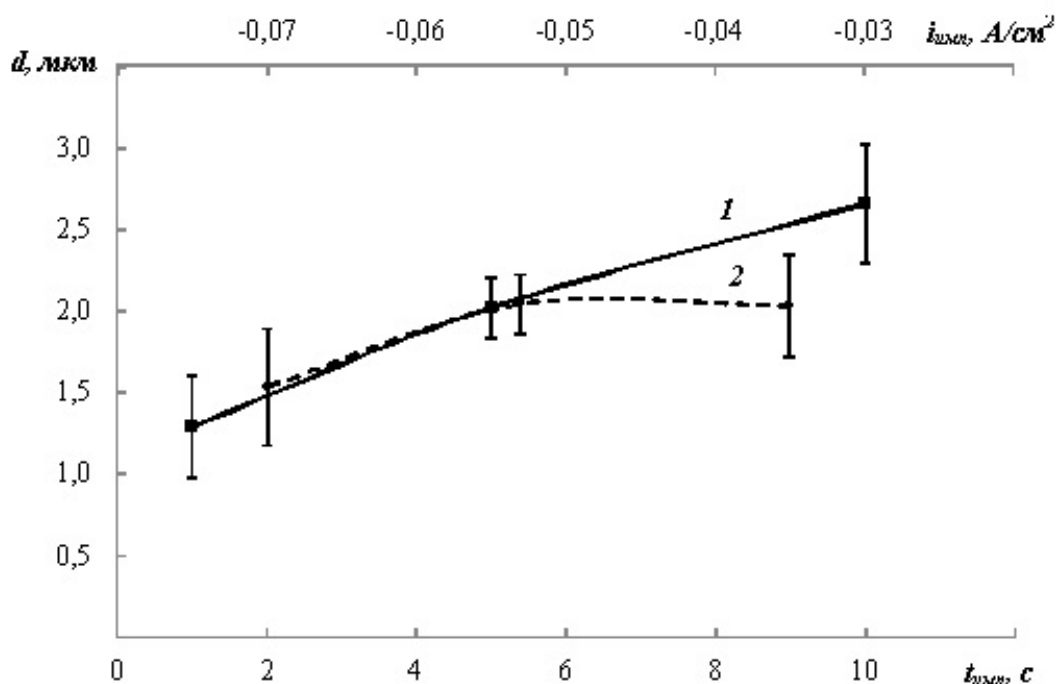


Рис. 3. Зависимость размера зерна покрытия от продолжительности импульса (1) при $i_{\text{имп}} = -0,035 \text{ A/cm}^2$ и $t_n = 1 \text{ с}$, плотности тока в импульсе (2) при $t_{\text{имп}} = 5 \text{ с}$ и $t_n = 1 \text{ с}$

сплошность покрытия и не имеет четко выраженного влияния на размер зерна. При этом увеличение t_n свыше 1 с является нецелесообразным из-за ухудшения качества покрытия.

Оценка размера зерна покрытия на поверхности стали 08Ю, полученного при режимах электроосаждения: $t_{\text{имп}} = 5 \text{ с}$, $t_n = 1 \text{ с}$ и $i_{\text{имп}} = -0,035 \div -0,070 \text{ A/cm}^2$, показала, что увеличение катодного тока в импульсе сопровождается уменьшением размера зерна до 1,5 мкм (рис. 3, кривая 2). Экспериментально установлено, что наибольшее измельчение кристаллитов цинкового покрытия в условиях импульсного электролиза происходит при $t_{\text{имп}} = 1 \text{ с}$, $t_n = 1 \text{ с}$ и $i_{\text{имп}} = -0,07 \text{ A/cm}^2$ и достигает значения $d \approx 600 \text{ нм}$.

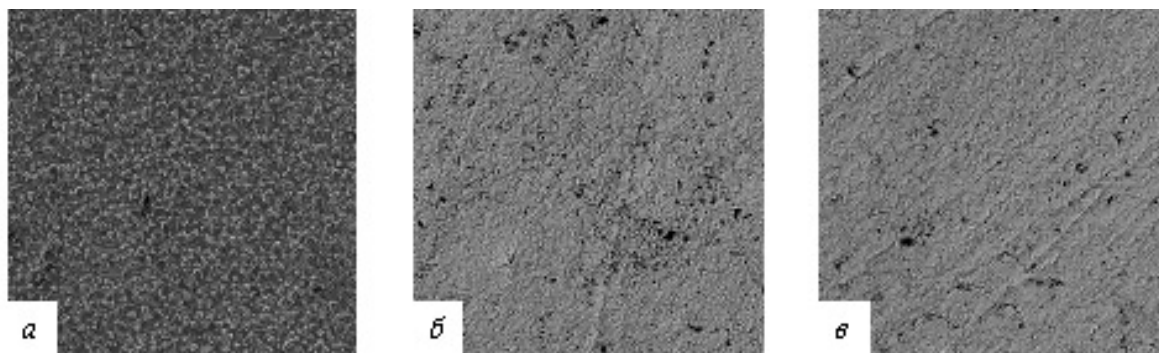


Рис. 4. СЭМ-изображения покрытий, полученных в условиях импульсной катодной поляризации при $i_{\text{имп}} = -0,035 \text{ А/см}^2$, $t_{\text{имп}} = 5 \text{ с}$, $t_n = 1 \text{ с}$ на поверхности сталей 08Ю (а), 45 (б) и 60 (в), $\times 2500$

Увеличение геометрической развитости поверхности стали 08Ю сопровождается уменьшением размера зерна примерно в два раза и достигает значения 1,0 мкм при режимах поляризации: $t_{\text{имп}} = 5 \text{ с}$, $t_n = 1 \text{ с}$ и $i_{\text{имп}} = -0,035 \text{ А/см}^2$, что может быть связано с более высокой активацией центров зародышеобразования. Анализ состояния покрытия, нанесенного на стали 08Ю, 45 и 60, характеризующихся различным структурным состоянием, показал, что наличие границ феррит/цементит в структуре сталей 45 и 60 приводит к качественному изменению внешнего вида покрытия (рис. 4), что, по-видимому, обусловлено появлением дополнительных активных центров зародышеобразования.

Таким образом, электроосаждение нанокристаллических цинковых покрытий из электролита составом 250 г/л $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 40 г/л $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 75 г/л $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ на поверхности стали 08Ю возможно с использованием импульсной катодной поляризации с продолжительностью импульса и паузой между импульсами не более 1 с при плотности тока в импульсе $-0,07 \text{ А/см}^2$.

Библиографический список

1. Драненко А.С., Лавренко В.А., Талаш В.Н. Коррозионная стойкость наноструктурированных пленок TiB_2 в 3%-ном растворе NaCl // Порошковая металлургия. 2010. № 3-4. С. 63-68.
2. Musil J., Vlcek J., Zeman P. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000 °C // Appl. Adv. Ceram. 2008. V. 107. P. 148-154.
3. Данилов Ф.И., Проценко В.С., Бутырина Т.Е., Красинский В.А., Баскевич А.С., Квон С., Ли Д. Электроосаждение нанокристаллических хромовых покрытий из электролита на основе Cr(III) с использованием импульсного тока // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 494-501.

4. Данилов Ф.И., Проценко В.С., Гордиенко В.О., Баскевич А.С., Артемчук В.В. Электроосаждение нанокристаллических хром-углеродных сплавов из электролита на основе сульфата трехвалентного хрома с использованием импульсного тока // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 3. С. 280-285.

О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

Н.В. Усольцева, В.В. Коробочкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия, usoltseva.nv@mail.ru

Для множества процессов с использованием пористых материалов требуется разработка технологий их синтеза, обеспечивающих формирование материалов с требуемыми характеристиками.

Электрохимическое окисление меди и алюминия под действием переменного тока позволяет получать продукты с высокоразвитой мезопористой структурой [1]. При этом природа прекурсора, формирующегося в процессе старения продукта электролиза в растворе электролита [2], в значительной степени определяет характеристики пористой структуры.

Совместное электрохимическое окисление меди и алюминия под действием переменного тока промышленной частоты проводилось в растворе хлорида натрия, являющегося электролитом с наиболее оптимальными характеристиками. Концентрация электролита 3 мас. % обеспечивает формирование продукта окисления, содержащего 26 мас. % оксида меди (в пересчете на оксиды меди и алюминия). При окислении алюминия под действием переменного тока формируется оксигидроксид алюминия. Оксид меди (I), образующийся при окислении меди и обладающий высокой реакционной способностью, стабилизируется в процессе сушки при остаточном давлении 3-5 кПа. Сушка на воздухе приводит к формированию углеродсодержащих соединений [3] из класса слоистых двойных гидроксидов (рис. 1) [4].

Представленные в таблице характеристики пористой структуры продуктов свидетельствуют об увеличении удельной поверхности, снижении объема пор и среднего диаметра пор в результате формирования углеродсодержащих соединений; это обусловлено изменением распределения пор по размерам (рис. 2).

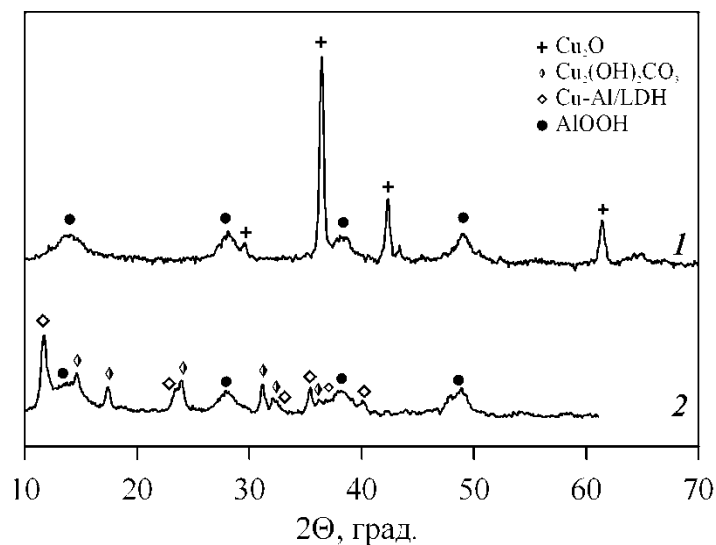


Рис. 1. Рентгенограммы прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы, полученных карбонатным (1) и оксидным (2) способами

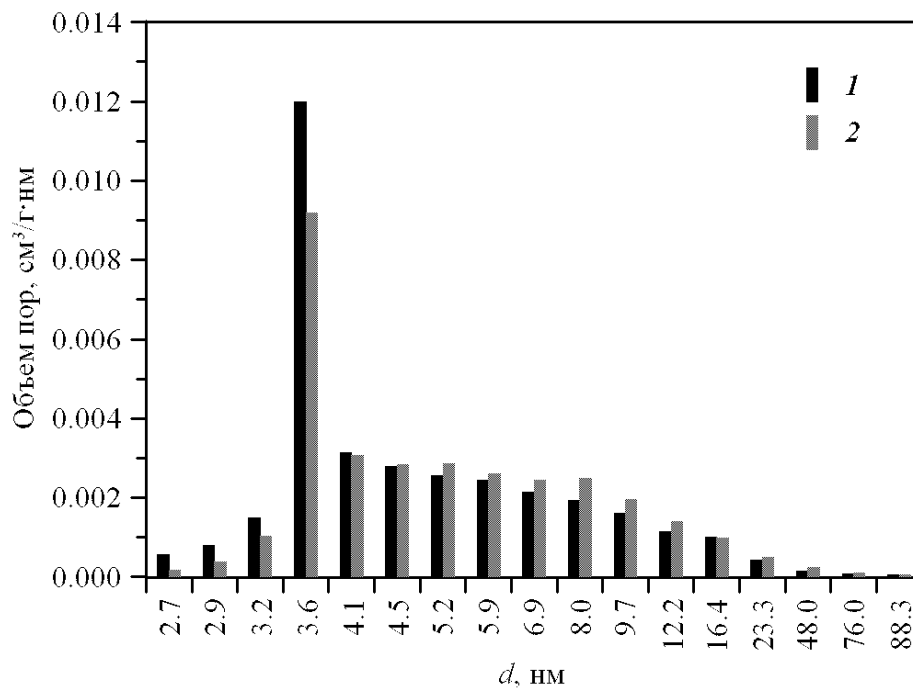


Рис. 2. Распределение пор по размерам продуктов электрохимического окисления меди и алюминия, полученных карбонатным (1) и оксидным (2) способами

Таблица

Характеристики пористой структуры продуктов электрохимического окисления меди и алюминия

Способ получения	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, Å
Карбонатный	154,6	0,431	110,4
Оксидный	150,9	0,487	127,8

Независимо от способа получения пористая структура продуктов образована преимущественно порами с размерами от 2,7 до 23,3 нм (мезопоры). Объем макропор, то есть пор с размерами более 50 нм, не превышает 0,4 %.

Увеличение удельной поверхности происходит за счет пор с размерами до 4,1 нм (преимущественно пор с размерами 3,6 нм), которые не вносят значительный вклад в общую пористость. Более высокие значения объема пор и среднего диаметра пор образца, не содержащего углеродсодержащих соединений, обусловлены порами с размерами 5,2–12,2 нм, обладающими при этом невысокой поверхностью.

Полагаем, что причиной различия характеристик пористой структуры является природа медьсодержащих соединений. Медьсодержащий слоистый двойной гидроксид характеризуется высокоразвитой пористой структурой и обладает высоким значением удельной поверхности. Удельная поверхность оксида меди образована преимущественно поверхностью частиц, которые сорбируются в порах бемита, что является причиной более низкой удельной поверхности.

Несмотря на то, что образец, содержащий слоистый двойной гидроксид, отличается меньшим объемом крупных пор, разложение данного соединения с выделением оксида углерода (II) и паров структурной воды при термообработке приведет к увеличению объема пор.

Полученные результаты свидетельствуют об изменении распределения пор по размерам при формировании углеродсодержащих соединений меди и алюминия. При этом, различия удельной поверхности не превышают 2,5 % мас., а объема пор – 13 %.

Независимо от природы медьсодержащих соединений продукты неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия характеризуются высокими значениями удельной поверхности и объема пор, а также мезопористой структурой. Это позволяет делать выбор способа получения (оксидный или карбонатный) оксидной системы в зависимости от требования конкретного производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки России (проект № RFMEFI57514X0034).

Библиографический список

1. Usoltseva N.V., Korobochkin V.V., Balmashnov M.A., Dolinina A.S. Characterization of copper and aluminum AC electrochemical oxidation products // *Procedia Chemistry*. 2014. № 10. P. 320-325.

2. Усольцева Н.В., Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Долинина А.С. Карбонизация продукта неравновесного электрохимического окисления

меди и алюминия // Известия Томского политехнического университета. Химия и химическая технология. 2014. Т. 324. № 3. С. 118-126.

3. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Фазовый состав наноразмерных продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Известия Томского политехнического университета. Химия. 2012. Т. 321. № 3. С. 59-63.

4. Handbook of Layered Materials. Edited by Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta. Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004. 646 p.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПРОЧНОСТНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ МЕТАМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Ю.И. Шиялева, В.В. Бардушкин, В.Б. Яковлев

Национальный исследовательский университет "МИЭТ",
г. Зеленоград, г. Москва, Россия, shyliaeva@gmail.com

Одним из успешных вариантов реализации метаматериалов, перспективных с точки зрения применения в оптоэлектронике, является заполнение металлом диэлектрических пористых матриц, в частности, пористого анодного оксида алюминия (ПАОА). В связи с этим актуальной является задача оценки и прогнозирования физико-механических свойств таких материалов. В работе решается задача численного моделирования предельных прочностных характеристик (при сжатии) метаматериалов на основе ПАОА с порами, заполненными металлом (In, Sn, Zn). Исследованы зависимости прочности при сжатии (вдоль волокон) от параметра структуры метаматериала, связанного с концентрацией нанокристаллических волокон.

Постановка задачи и построение модели

Введение безразмерного параметра структуры. Как известно, ПАОА состоит из плотно упакованных ячеек шестиугольной формы, примыкающих друг к другу своими сторонами. Поэтому будем считать, что в рассматриваемом композите (рис. 1а) компоненты изотропны, положение нитевидных нанокристаллов в объеме матрицы является случайным, однако в целом материал предполагается статистически однородным. Это приводит к наличию среднего расстояния между нанокристаллами, которое может быть связано с их концентрацией. Рассмотрим некоторый усредненный элементарный объем в виде правильной шестиугольной призмы, в центре которого находится цилиндрический нитевидный нанокристалл (волокно) радиусом r ,

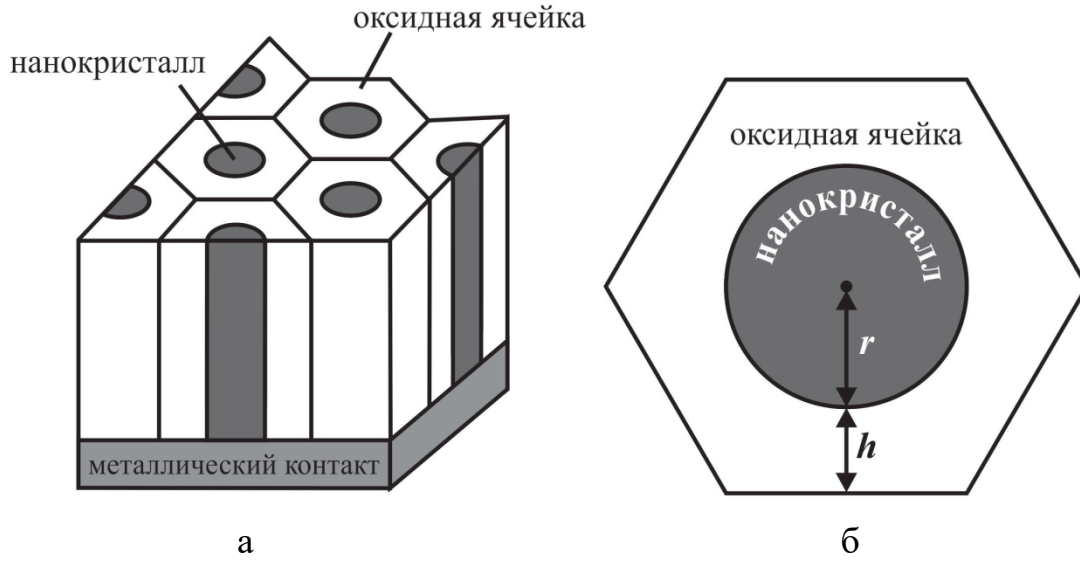


Рис. 1. Схематическое представление структуры материала (а); элементарный объем в плоскости поперечного сечения (б)

ориентированный вдоль оси z лабораторной системы координат (рис. 1б). Расстояние от центра правильного шестиугольника до его стороны равно $r+h$. Тогда площадь основания элементарной ячейки будет $S = 2\sqrt{3}(r+h)^2$, а площадь поперечного сечения волокна $S_B = \pi r^2$. Считая, что концентрация волокон $v_B = S_B/S$ (здесь и далее индекс "в" обозначает величины, относящиеся к волокнам, а "м" – к матрице), получим: $v_B = \frac{\pi}{2\sqrt{3}(1+h/r)^2}$, $v_M = 1 - v_B$. Отсюда параметр h/r ,

характеризующий структуру композита, может быть выражен через концентрацию нанокристаллов в виде: $\frac{h}{r} = \sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3} \cdot v_B}} - 1$.

Предельные прочностные характеристики. Решение задачи определения разрушающих характеристик метаматериалов опирается на разработанный в [1] метод прогнозирования предельных прочностных свойств матричных композитов при сжатии, основанный на использовании оператора концентрации напряжений. Этот оператор связывает локальные значения тензора напряжений $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$, где \mathbf{r} – радиус-вектор случайной точки среды, с внешними (средними) по материалу напряжениями $\langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$ [2–4]:

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = K_{ijkl}^{\sigma}(\mathbf{r}) \langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle, \quad i, j, k, l = 1, 2, 3. \quad (1)$$

Зная характер внешнего воздействия $\langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$ на композит, можно, опираясь на определение (1), судить о виде и величине напряжения $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$, возникающего внутри элемента неоднородности любого типа. Для

рассматриваемых композитов разрушение матрицы приводит к потере сплошности. Поэтому, согласно [1], считается, что приложенная к композиту нагрузка становится разрушающей тогда и только тогда, когда внутреннее напряжение в матрице начинает превышать предел ее прочности. Здесь величина внутреннего напряжения, возникающего в матрице при внешнем воздействии, сравнивается с известным значением предела прочности матрицы, установленным экспериментально или взятым из справочника.

Для вычисления оператора концентрации напряжений $K^\sigma(\mathbf{r})$ в работе используется обобщенное сингулярное приближение теории случайных полей [5]. Выражение для $K^\sigma(\mathbf{r})$ имеет следующий вид (индексы опущены):

$$K^\sigma(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r})(I - g(\mathbf{r})c''(\mathbf{r}))^{-1} \left\langle c(\mathbf{r})(I - g(\mathbf{r})c''(\mathbf{r}))^{-1} \right\rangle^{-1}, \quad (2)$$

где I – единичный тензор четвертого ранга; $c(\mathbf{r})$ – тензор модулей упругости; двумя штрихами обозначена разность между соответствующими параметрами неоднородной среды и однородного тела сравнения; $g(\mathbf{r})$ – интеграл от сингулярной составляющей второй производной тензора Грина уравнений равновесия. В качестве параметров тела сравнения в работе выбирались упругие характеристики матрицы, тогда соотношение (2) для оператора $K^\sigma(\mathbf{r})$ в матрице имеет вид:

$$K_M^\sigma = c_M \left(v_B c_B (I - g(c_B - c_M))^{-1} + v_M c_M \right)^{-1}. \quad (3)$$

Проведение модельных расчетов предельных прочностных свойств. Рассматривалось разрушение композитов при воздействии сжимающей нагрузки, направленной вдоль волокон. Был осуществлен анализ зависимости пределов прочности модельных композитов от состава и концентрации компонентов. Вычислительная процедура по определению предельных сжимающих характеристик композитов была организована в работе следующим образом. Полагалось, что внешнее воздействие $\langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$ (МПа) задается в лабораторной системе координат $Oxyz$ (3×3)-матрицей с единственным ненулевым элементом $\sigma_{33} = B$. Вначале для модельного композита фиксировалось какое-либо значение параметра h/r . Затем по формуле (3) вычислялся оператор K_M^σ . Далее задавалось определенное положительное значение B . Затем, опираясь на определение (1) оператора концентрации напряжений, вычислялись элементы σ_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) матрицы тензора напряжений (в ПАОА). Значения вычисленного элемента

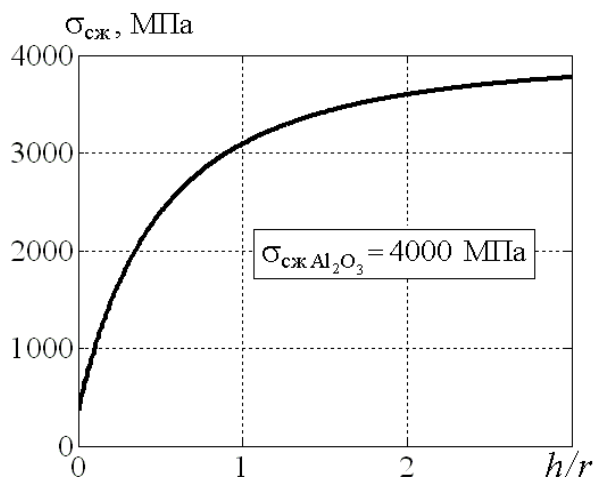


Рис. 2. Зависимость прочности композитов при сжатии вдоль волокон от параметра структуры h/r

σ_{33} сравнивали с величиной предела прочности при сжатии для Al_2O_3 ($\sigma_m = 4000$ МПа [6]). Если $\sigma_{33} < \sigma_m$, то значение B увеличивалось на 1 МПа и вычисление элементов σ_{ij} матрицы тензора напряжений в ПАОА повторялось заново. Вычислительная процедура останавливалась, как только выполнялось условие $\sigma_{33} \geq \sigma_m$, а последнее значение B принималось за предел прочности при сжатии всего композита в направлении, параллельном волокнам. Затем фиксировалось новое значение параметра h/r , и вычисление повторялось заново. На рис. 2 представлены результаты численного моделирования пределов прочности $\sigma_{сж}$.

Численное моделирование показало, что значения $\sigma_{сж}$ одинаковы для композитов с волокнами In, Sn и Zn. С увеличением h/r происходит увеличение значений $\sigma_{сж}$ вплоть до значений $\sigma_m = 4000$ МПа предела прочности матрицы Al_2O_3 .

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание № 2014/101).

Библиографический список

1. Колесников В.И., Бардушкин В.В., Яковлев В.Б., Сычев А.П., Кириллов Д.А., Сорокин А.И. О методе прогнозирования предельных прочностных характеристик матричных композитов, основанном на использовании оператора концентрации напряжений // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2014. № 1. С. 45–51.

2. Колесников В.И., Бардушкин В.В., Яковлев В.Б., Сычев А.П., Колесников И.В. Микромеханика поликристаллов и композитов (напряженно-деформированное состояние и разрушение). Ростов н/Д: Изд-во РГУПС, 2012. 288 с.

3. Бардушкин В.В., Шиляева Ю.И., Яковлев В.Б. Концентрация напряжений и деформаций в пористозаполненном металлическими нитевидными нанокристаллами анодном оксиде алюминия. // Деформация и разрушение материалов. 2013. № 10. С. 24–29.

4. Shilyaeva Yu.I., Bardushkin V.V., Gavrilov S.A., Silibin M.V., Yakovlev V.B., Borgardt N.I., Volkov R.L., Smirnov D.I., and Zheludkevich M.L. Melting temperature of metal polycrystalline nanowires electrochemically deposited into the pores of anodic aluminum oxide // Physical Chemistry Chemical Physics. 2014. 16 (36). 19394-19401.

5. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977. 399 с.

6. Xia Z., Riester L., Sheldon B. W., Curtin A., Liang J., Yin A. & Xu J. M. Mechanic properties of highly ordered nanoporous anodic alumina membranes // Rev. of Adv. Mater. Sci. 2004. V. 34. № 6. P. 131–139.

СЕКЦИЯ 4. СИСТЕМЫ С ОСОБЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

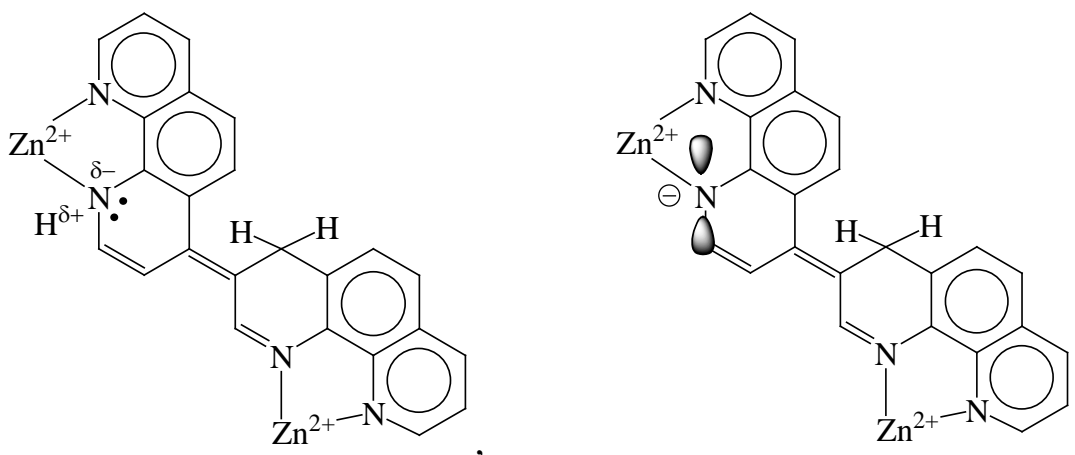
ЭПР ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫХ БИОАКТИВНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПУРПУРНЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВ Zn(II): ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ РАДИКАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ

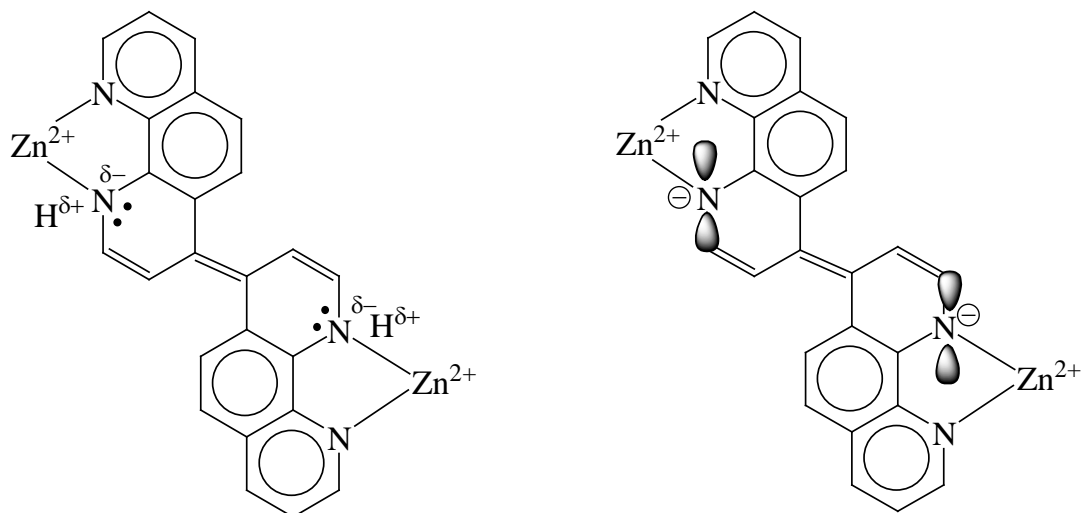
В.Н. Демидов¹, С.М. Сухаржевский¹, Л.Н. Веденева²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Петродворец, Россия, vndemidov@mail.ru, stanislav.sukharzhevskii@spbu.ru

²Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Березниковский филиал, г. Березники, Россия, vedeneva@bf.pstu.ru

Электрон-избыточные пурпурные 1,10-фенантроцианины Zn(II) – биядерные *полиморфные* комплексы с мостиковыми 1,10-фенантроцианиновыми лигандами (*дигидро-би-1,10-фенантролинами*) или их анионными формами [(phen)₂Zn(μ-phen)₂Zn(phen)₂](OAc)₄ (1), [(phen)₂Zn(μ-phen)₂Zn(phen)₂](OAc)₃ (2), (phen)Zn(μ-phen)₂Zn(phen)(OAc)₄, (phen)Zn(μ-phen)₂Zn(phen)(OAc)₃ (3), (en)Zn(μ-phen)₂Zn(en)(OAc)₄ и (en)Zn(μ-phen)₂Zn(en)(OAc)₃ (4), Zn(μ-phen)₂Zn(OAc)₄ и Zn(μ-phen)₂Zn(OAc)₃ (5) обладают необычными стеклообразными свойствами и образуют в водных растворах и растворах органических растворителей *полуколлоидные* системы, формируя специфические ассоциаты. Электрон-избыточные 1,10-фенантроцианины Zn(II) содержат *родственные NADH* (восстановленной формы *никотинамидадениндинуклеотида*) *дигидро-1,10-фенантролиновые* циклы:





и поэтому потенциально могут выполнять роль *конкурентов (антагонистов)* или *ингибиторов NADH*. Эти комплексы как и их известные более простые 1,10-фенантролиновые предшественники являются *биологически активными* соединениями, с антибактериальным (например, по отношению к *микобактериям туберкулеза*), противовирусным (по отношению к *вирусам Герпеса*) и противоопухолевым действием. При этом нами установлено, что ингибирующие концентрации IC_{50} для них меньше (на порядок и более), чем для соответствующих 1,10-фенантролиновых предшественников [1].

Данные хромофоры были получены на основе новой методологии *металлопосредуемого недегидрогенативного СН–СН-сочетания 1,10-фенантролина* в ионных расплавах соответствующих 1,10-фенантролиновых карбоксилатных комплексов $Zn(II)$ [1, 2], которое включает *металлокомплексную активацию связей С–Н* и иницирование *анионной нуклеофильной атаки*, сопряженной с *протонным переносом* по связи $C-H \cdots An^-$ (An^- – карбоксилат-анионы), а также гетероароматическое *нуклеофильное замещение водорода S_N^H* .

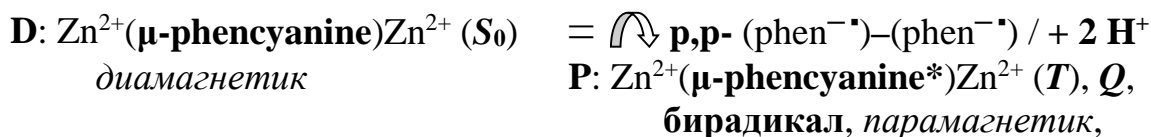
Для 1,10-фенантроцианинов $Zn(II)$ характерны интенсивные полосы поглощения с максимумами около 400–540 нм, $\epsilon \sim 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), отнесенные нами к электронным $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $\pi^*_i \rightarrow \pi^*_j$ -переходам, связанным преимущественно с электрон-избыточными 1,10-фенантроцианиновыми лигандами, а также *флуоресценция*. В спектрах ЯМР 1H соединений в растворах $CDCl_3$ и $DMSO-d_6$ наблюдаются сигналы *электрон-избыточных структур* – *дигидро-1,10-фенантролиновых циклов*.

В водных системах электрон-избыточные 1,10-фенантроцианины способны к комплексообразованию с тимусной ДНК за счет *ионных ассоциативных* взаимодействий с фосфатными группами последних и формированием *стопочных темплатных π - π -стэкинговых* структур

[3, 4]. Однако, в случае соединений Zn(II) их водные растворы нестабильны, причем, *пурпурные* формы быстро переходят в *желтые*.

1,10-фенантроцианины Zn(II) *диамагнитны*, однако неожиданным оказалось то, что в спектрах ЭПР (1)–(5) для их *пурпурных* форм как в стеклообразном состоянии, так и в растворах CHCl₃ наблюдаются интенсивные *слабо анизотропные* сигналы с величинами g-фактора 2,0018–2,0023 (g_{||}) и 2,0031–2,0045 (g_⊥) (300 и 110 К). Анизотропия спектров ЭПР для стеклообразного состояния усиливается при переходе от (3) и (2) к (1) (300 К). Понижение температуры от 300 до 110 К приводит к небольшому смещению значений g-фактора для (4) и (5) в сторону меньших значений: 2,0018 (g_{||}), 2,0040 (g_⊥) при 300 К и 2,0015(g_{||}), 2,0038 (g_⊥) для 110 К (4) и 2,0023 (g_{||}), 2,0045 (g_⊥) при 300 К и 2,0018 (g_{||}), 2,0044 (g_⊥) для 110 К (5). По своему происхождению ЭПР-сигналы 1,10-фенантроцианинов Zn(II) связаны с наличием в структуре соединений *электрон-избыточных* мостиковых лигандов **μ-phencyanine**. При этом для расплавов соединений возможно установление *равновесия*, а для стеклообразной фазы – (*псевдо*)*равновесия* между исходным *диамагнитным* (D) и *парамагнитным* (P) состоянием:

$\pi\text{-}\pi\text{-}(\text{phen})=(\text{dihydro-phen}) / \text{dihydro-}(\text{phen})=(\text{phen})$



в котором преобладает исходная *диамагнитная* структура и которое сопряжено с определенным тепловым эффектом (Q). В том случае, если процесс *эндотермический*, с повышением температуры концентрация *бирадикальных* центров должна возрасти (принцип *Ле-Шателье*) и следует говорить о *термоиндуцированном* переходе **D** → **P**. Действительно, проведенные нами температурные измерения показали, что с повышением температуры от 110 до 413 К (образование расплава) интенсивность сигналов парамагнитных центров 1,10-фенантроцианина Zn(II) (1) в спектрах ЭПР прогрессивно растет. Для (4) и (5) интенсивность ЭПР-сигнала при 300 К почти в 2 раза выше, чем при 110 К.

Исследование ЭПР комплексов Zn(II) было проведено с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПб ГУ "Магнитно-резонансные методы исследования".

Библиографический список

1. Демидов В.Н. Электрон-избыточные 1,10-фенантроцианиновые комплексы d-элементов: закономерности образования, спектральные

свойства, структурно-термодинамическое подобие. Дисс....д.х.н. Санкт-Петербург, СПб ГТИ (ТУ), 2010. 421 с.

2. Демидов В.Н., Симанова С.А., Савинова А.И., Пахомова Т.Б. Реакции металлопромотируемого С–С-сочетания координированных 1,10-фенантролинов в синтезе электрон-избыточных 1,10-фенантроцианинов d-элементов. / Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2009. Т. 53. № 1. С. 128-134.

3. Демидов В.Н., Касьяненко Н.А., Антонов В.С., Волков И.Л., Соколов П.А., Пахомова Т.Б., Симанова С.А. Взаимодействие с ДНК и фармакологическая активность 1,10-фенантролиновых и 1,10-фенантроцианиновых комплексов d-элементов. / Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2010. Т. 54. № 6. С. 120-135.

4. Пастон С.В., Бакулев В.М., Демидов В.Н., Николаев А.И., Касьяненко Н.А. Исследование взаимодействия ДНК с новым 1,10-фенантроцианиновым комплексом цинка спектральными методами // Вестник СПб ГУ. Сер. 4. Физика, химия. 2015. Т. 2(60). Вып. 3. С. 299-304.

СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТОВ

Н.Ф. Кизим, Е.Н. Голубина, Е.В. Синюгина

Новомосковский институт ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева", г. Новомосковск, Россия, nphk@mail.ru

Особое строение и свойства малых атомных агрегаций представляют значительный научный и практический интерес. Научный интерес к наноструктурированным материалам связан, прежде всего, с ожиданием различных размерных эффектов, т. е. возможностью изменения свойств в зависимости от размера частиц. Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние, новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании изделий из элементов нанометрового размера. Область применения таких материалов широка – это более эффективные катализаторы, пленки для микроэлектроники, новые магнитные материалы, защитные покрытия, наносимые на металлы, пластмассы и стекло.

Интерес к изучению свойств наноструктурированных материалов на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов не случаен и обусловлен рядом причин. С одной стороны, нанохимия веществ на основе

редкоземельных элементов (РЗЭ) изучена еще недостаточно, с другой – экстракция РЗЭ растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты Д2ЭГФК имеет особенность, заключающуюся в том, что в этом процессе в переходной области самопроизвольно возникают и накапливаются молекулы средних и основных солей ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, способные образовывать наночастицы, которые могут быть "первокирпичиками" для создания веществ с заданными свойствами. Необходимо подобрать условия, чтобы удерживать эти образования в переходной области. Следует также заметить, что изменяя начальные условия проведения процесса экстракции РЗЭ можно получить материал с широким диапазоном свойств.

В настоящем сообщении представлены данные по смачивающей способности, магнитной восприимчивости, температуре плавления и электропроводности материалов межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)-фосфатов *d*- и *f*-элементов.

Метод синтеза наноструктурированного материала, а также методики определения свойств описаны в [1, 2].

С увеличением времени формирования структуры в динамическом межфазном слое (ДМС) величина краевого угла смачивания пленки материала межфазных образований, нанесенных на поверхность стеклянной пластинки, водой увеличивается, т.е. поверхность приобретает гидрофобные свойства, так как растворитель и образующаяся в результате реакции РЗЭ с Д2ЭГФК соль обладает гидрофобными свойствами. Различие в смачиваемости материала межфазных образований при использовании в качестве разбавителей Д2ЭГФК толуола, гептана или тетрахлорметана, обусловлено изменением содержания воды в составе материала межфазных образований (подтверждается изменением интенсивности в ИК спектрах при 3650, 3750 и 1640 см⁻¹) и ее высвобождением из состава образований.

Сложный состав и неоднородность материала межфазных образований подтверждается данными по температуре плавления. Увеличение начальной концентрации Er(III) или Pr(III) от 0,01 до 0,1 М при постоянстве всех других параметров приводит к повышению температуры плавления на 15 °С. Повышение начальной концентрации Д2ЭГФК от 0,01 М до 0,05 М при постоянстве всех других параметров вызывает увеличение температуры плавления на 5 °С, а увеличение рН водного раствора от 2,4 до 5,3 приводит к повышению температуры плавления на 10 °С.

Низкие значения электропроводности материала межфазных образований обусловлены низкой концентрацией носителей тока и указывают на малое содержание воды в составе материала межфазных образований.

Магнитные свойства материала межфазных образований на основе РЗЭ

обусловлены незаполненной $4f$ - подболочкой, которая расположена глубоко внутри атома и заэкранирована от действия кристаллического поля вышележащими электронными слоями $5s^2$, $5p^6$ и $5d^0$. Орбитальный момент "замораживается" кристаллическим полем, т.е. его направление нельзя изменить внешним магнитным полем. Магнитная восприимчивость (МВ) материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата празеодима слабо зависит от природы растворителя на стадии получения межфазных образований: МВ (тетрахлорметан) = 0,027; МВ (толуол) = 0,026; МВ (гептан) = 0,023 см³/моль. Влияние природы растворителя на магнитную восприимчивость материала межфазных образований обусловлено, по-видимому, изменением соотношения кристаллической и аморфной структуры и изменением параметров конденсационной структуры.

Межфазные образования на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов d -элементов имеют более низкую температуру плавления и обладают более выраженными гидрофильными свойствами, чем материалы на основе f -элементов. Полученные данные можно объяснить меньшей кристаллическостью материала и более низкой степенью полимеризации в межфазных образованиях на основе d -элементов.

Таким образом, представленные в работе данные указывают на возможность получения в переходной области гетерогенной жидкостной системы материалов, заметно отличающихся по своим свойствам, от материалов, получаемых в объеме.

Библиографический список

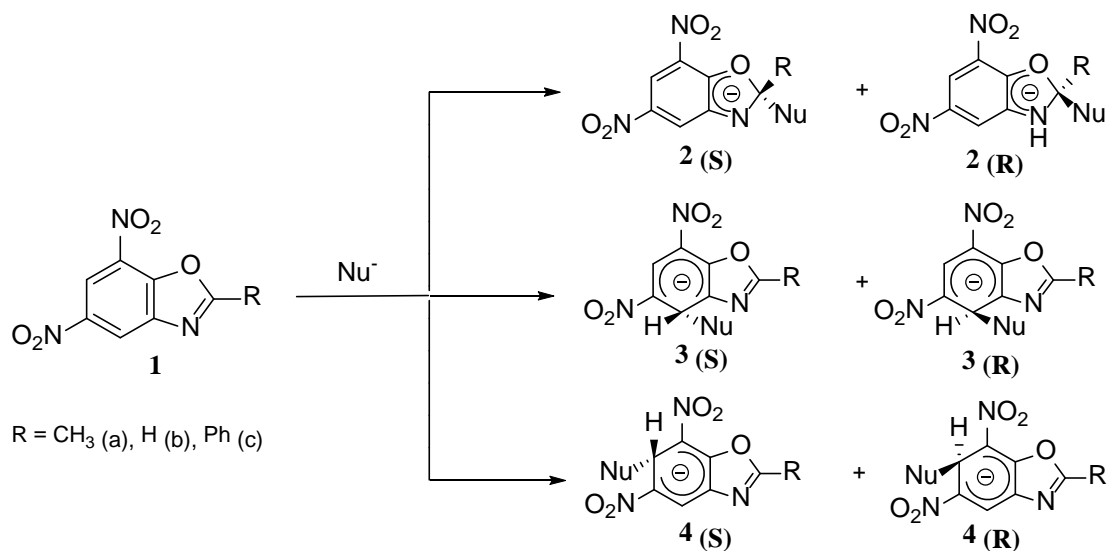
1. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. Свойства межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1429-1434.
2. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Свойства материала, образующегося в переходном слое экстракционной системы при извлечении редкоземельных элементов // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 517-522.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОКСАЗОЛОВ С НУКЛЕОФИЛАМИ

Л.Г. Мухторов, И.И. Устинов, И.В. Блохин, И.И. Хохлова,
Ю.М. Атрощенко, И.В. Шахкельдян

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, reaktiv@tspu.tula.ru

Нитропроизводные бензоксазола могут являться перспективными субстратами в реакциях с нуклеофильными агентами. Ранее нами было проведено теоретическое и экспериментальное изучение взаимодействия 2-метил-5,7-динитробензо[d]оксазола (**1 a**) с метоксид-ионом [1] (схема). Как было показано, атака нуклеофила возможна не только по атомам углерода аннелированного бензольного кольца, приводящая к образованию классических σ -аддуктов Мейзенгеймера (**3 a** – **4 a**), но и по атому углерода C-2 гетероцикла (**2 a**). Целью данной работы являлись геометрическая оптимизация и квантово-химический расчет полуэмпирическим методом PM6 зарядов на атомах, а также вкладов p_z -орбиталей в НСМО в молекулах 2-замещенных-5,7-динитробензо[d]оксазолов (**1 b, c**) в газовой фазе и метаноле, определяющих место атаки нуклеофила.



Вышеуказанные вычисления для соединений (**1 a - c**) проводили в программе Gaussian 09 полуэмпирическим методом PM6. Все рассчитанные в данной работе структуры являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что было подтверждено анализом теоретического колебательного спектра, рассчитанного из матрицы Гессiana, при этом для минимумов на ППЭ

диагонализированная матрица Гесса содержит только положительные члены.

При анализе таблицы 1, видно увеличение стандартных энтальпий образования в ряду постепенно усложняющихся заместителей R. Это может быть следствием увеличением стабильности молекул. При этом наибольшее значение энергии НСМО в газовой фазе имеет незамещенный субстрат **1 b**, тогда в метаноле энергии НСМО указанных соединений имеют приблизительно равные значения, что можно объяснить эффектом сольватации.

Таблица 1

Стандартные теплоты образования и энергии НСМО для 2-замещенных нитропроизводных бензо[d]оксазола (1 a – c), рассчитанные методом РМ6 в газовой фазе и метаноле

Соединение	Газовая фаза		Метанол	
	ΔH_f , кДж/моль	E (НСМО), эВ	$\square H_f$, кДж/моль	E (НСМО), эВ
1 a	396,94	0,08428	341,81	0,07990
1 b	380,19	0,09070	333,47	0,08183
1 c	687,39	0,08549	644,00	0,08240

Результаты расчетов зарядов на атомах, а также вкладов p_z -орбиталей в НСМО в молекулах субстратов (**1 a - c**) в газовой фазе и метаноле полуэмпирическим методом РМ6 представлены в таблицах 2, 3.

Как следует из данных таблицы 2, положительный заряд в исследуемых молекулах, как в газовой фазе, так и в метаноле, сосредоточен на атомах углерода C-2, C-4, C-6, а также атоме 7a, причем заряд на атоме углерода гетероцикла C-2 наиболее высоким является в случае метил- и фенилзамещенных субстратов (**1 a, c**).

Таблица 2

Заряды на атомах 2-замещенных нитропроизводных бензо[d]оксазола (1 a – c), рассчитанные методом РМ6 в газовой фазе и метаноле

Атом	Газовая фаза			Метанол		
	1 a	1 b	1 c	1 a	1 b	1 c
O1	-0,267	-0,230	-0,260	-0,283	-0,242	-0,270
C2	0,374	0,165	0,333	0,425	0,216	0,362
N3	-0,306	-0,244	-0,300	-0,354	-0,291	-0,334
C3a	-0,077	-0,096	-0,072	-0,070	-0,090	-0,071
C4	0,077	0,093	0,075	0,096	0,114	0,099
C5	-0,308	-0,312	-0,306	-0,293	-0,297	-0,292
C6	0,096	0,102	0,095	0,124	0,132	0,125
C7	-0,328	-0,327	-0,328	-0,319	-0,318	-0,317
C7a	0,279	0,276	0,280	0,308	0,301	0,308

Таблица 3

Вклады p_z -орбиталей в НСМО 2-замещенных нитропроизводных бензо[d]оксазола (1 а – с), рассчитанные методом РМ6 в газовой фазе и метаноле

Атом	Газовая фаза			Метанол		
	1 а	1 b	1 с	1 а	1 b	1 с
O1	0,08711	0,06134	0,03797	0,11500	0,06085	0,04781
C2	0,23658	0,25117	0,25840	0,20783	0,22688	0,24472
N3	-0,16065	-0,18500	-0,18564	-0,14168	-0,16980	-0,17685
C3a	-0,13652	-0,13909	-0,10601	-0,11581	-0,07702	-0,08527
C4	0,57995	0,58908	0,56013	0,55850	0,55520	0,54762
C5	-0,21572	-0,21299	-0,23387	-0,19129	-0,23694	-0,22387
C6	-0,21905	-0,25098	-0,18944	-0,18418	-0,15276	-0,16869
C7	0,35799	0,36485	0,37265	0,30930	0,34202	0,34157
C7a	-0,38844	-0,35332	-0,40137	-0,42256	-0,43389	-0,41608

Положительные значения коэффициентов вклада p_z -орбиталей в НСМО субстрата, приведенные в таблице 3, свидетельствуют о связывающем взаимодействии ВЗМО нуклеофила при образовании связи С-нуклеофил. Следовательно, с точки зрения орбитального контроля, атака нуклеофила возможна по этим же атомам 2-*R*-5,7-динитробензо[d]оксазолов, то есть зарядовый и орбитальный контроль в данном случае действуют согласовано.

Таким образом, рассчитанные заряды на атомах в молекулах 2-*R*-5,7-динитробензо[d]оксазолов и значения коэффициентов вклада p_z -орбиталей в НСМО субстрата показывают, что атака нуклеофилов наиболее вероятна по атомам углерода С-2, С-4, С-6 и С-7а субстрата.

Библиографический список

1. Л.Г. Мухторов, И.В. Блохин, И.В. Шахкельдян, Ю.М. Атрощенко, В.А. Арляпов, К.И. Кобраков, А.Н. Шумский. Квантово-химическое и экспериментальное изучение анионных σ -аддуктов 2-метил-5,7-динитробензо[d]оксазола с метоксидионом // Бутлеровские сообщения. 2015.- Т. 44. - № 12.- С. 164-169.

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 7-МЕТИЛ-5,9-ДИНИТРООКТАГИДРО-1Н-5,9-МЕТАНО[1,4]ОКСАЗИНО[2,3-D]АЗОЦИН-2(3Н)-ОНА

Л.Г Мухторов, И.И. Устинов, И.В. Блохин, Ю.М. Атрощенко,
И.В. Шахкельдян, А.К. Зорова

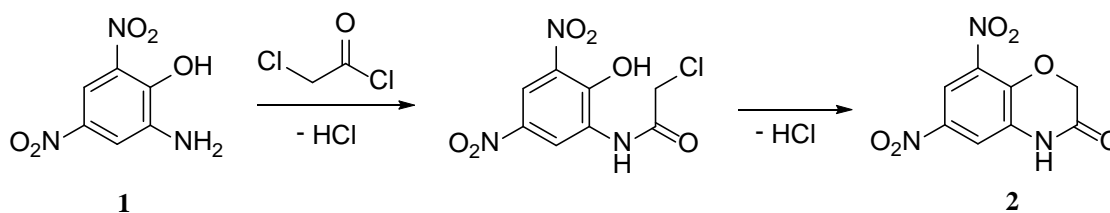
ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, reaktiv@tspu.tula.ru

Одним из активно развивающихся направлений органической химии является синтез полициклических N-содержащих гетероциклических систем, обладающих широким спектром биологической активности. Производные 3-азабицикло[3.3.1]нонана представляют пример таких веществ, которые обладают нейротропными, антиаритмическими и противоопухолевыми свойствами [1, 2].

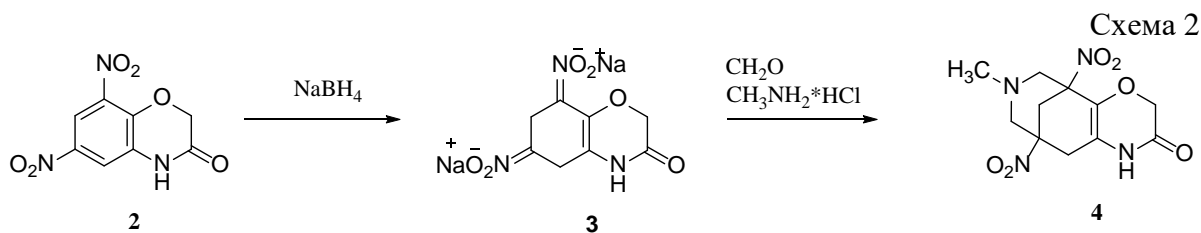
Ранее нами была показана возможность получения производных 3-азабицикло[3.3.1]нонанов на основе различных σ -аддуктов динитроаренов при взаимодействии последних со смесью метанала и аминами [3-5]. В продолжении этих работ нами была исследована возможность синтеза 3-азабицикло[3.3.1]нонанов на основе гидридного аддукта 6,8-динитробензоксазин-3-она.

Исходный 6,8-динитробензоксазин-3-он (**2**) был получен взаимодействием пикраминовой кислоты (**1**) с хлорацетилхлоридом по методике [6] (схема 1).

Схема 1



На второй стадии синтеза на 6,8-динитробензоксазин-3-он (**2**) действовали избытком NaBH₄, в результате чего образуется ярко-окрашенный гидридный σ -аддукт (**3**), который дальше обрабатывали водным раствором формальдегида с метиламином и подкисляли раствором ортофосфорной кислоты до pH=4. При этом выпадает светлый мелкий осадок 7-метил-5,9-динитрооктагидро-1Н-5,9-метано[1,4]оксазино[2,3-D]азоцин-2(3Н)-она (**4**) (схема 2):



Строение и состав полученного соединения было доказано спектроскопией ЯМР. Так, наличие в спектре ЯМР ^1H соединения **4** сигнала NH протона при δ 9.93 м.д. свидетельствует о сохранении лактамной формы, то есть не происходит гидролиза оксазинового цикла. Сигналы протонов $-\text{OCH}_2$ образуют уширенный синглет при δ 4.39 м.д. Аксиальные и экваториальные протоны NCH_2 -фрагмента пиперидинового цикла образуют систему из четырех дублетов (2J 10.38 Гц) в интервале δ 2.67-3.13 м.д. Сигнал метильной группы в виде синглета фиксируется при δ 2.35 м.д.

Таким образом, в результате проведенного исследования был успешно синтезирован 7-метил-5,9-динитрооктагидро-1H-5,9-метано[1,4]оксазино[2,3-D]азоцин-2(3H)-он на основе гидридного аддукта 6,8-динитробензоксазин-3-она, так же было доказано его строение при помощи данных ЯМР-спектроскопии.

Библиографический список

1. Kogel B., Christoph T., Friderichs E., Hennies H.-H., Matthiesen T., Schneider J., Holzgrabe U. *CNS Drug Reviews*. 1998, 4, 54.
2. Al-Hiari Y.M., Al-Mazari I.S., Shakay A.K., Darwish R.M., Abu-Dahab R. // *Molecules*. 2007. № 12. P. 1240-1258.
3. I.E. Yakunina, I.V. Shakhkel'dyan, Yu.M. Atroshchenko, A.S. Rybakova, N.A. Troitskii, E.V. Shuvalova. Synthesis of Cytisine Structural Analogs by Mannich Condensation of 5,7-Dinitro-8-hydroxyquinoline Anionic Adduct // *Russ. J. Org. Chem.* 2005. № 8. P. 1238-1239.
4. Якунина И.Е., Атрощенко Ю.М., Шахкельдян И.В., Кобраков К.И., Троицкий Н.А., Бойкова О.И. Синтез N-замещенных 9-[2-(3,4-метилендиоксифенил)-2-оксоэтил]-1,5-динитро-7,8-бензо-3-азабицикло-[3.3.1]нон-7-ен-6-онов // *ХГС*. 2007. № 9. С. 1382-1389.
5. A.Yu. Medvedeva, I.E. Yakunina, Yu.M. Atroshchenko, A.N. Shumskii, I.V. Blokhin Hydride adducts of dinitroquinolines in multicomponent Mannich reaction // *Russ. J. Org. Chem.* 2011. № 11. P. 1733-1737.
6. D.R. Shridhar, M. Jogibhukta. Potential Diuretics: Part 1—Synthesis of Some Substituted 2,4-Dihydro-1-oxo/thioxo[1,2,4]triazolo

[3,4-с][1,4]benzoxazines, Novel Diuretic Agents // Indian J. Chem. 1984. V. 23B. P. 1279-1283.

ВЗАИМОСВЯЗЬ НАНО- И МАКРОПОРИСТОСТИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ С ГАЗОДИНАМИЧЕСКИМИ ЯВЛЕНИЯМИ В ШАХТАХ

С.А. Радченко¹, С.С. Радченко²

¹ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, radchenko.s.a.tula@mail.ru

²Тульский филиал ОАО "Т2 Мобайл", г. Тула, Россия, rssmts@mail.ru

Интенсивная разработка газоносных угольных пластов сопровождается обильными метановыделениями, нередко приводящими к загазированию забоев шахт, авариям и взрывам метана, а также к внезапным выбросам угля и газа.

Наиболее опасны по интенсивным выделениям метана в угольных шахтах выработки и скважины первой очереди проходки, а также буровые и взрывные технологические операции в них. Неизбежность в настоящее время подземной разработки газоносных угольных месторождений, перспективы ухудшения горно-геологических условий и роста нагрузок на забой определяют высокую актуальность в мире проблемы прогноза газодинамических явлений в шахтах.

О сильной зависимости выбросоопасности и метанообильности в шахтах от газокинетических свойств и нарушенности угля в призабойной зоне известно давно. Но несмотря на то, что существует много методов и средств, а также нормативных документов по прогнозу характера и интенсивности газовыделений в шахтах, проблема обеспечения безопасности и эффективности технологических процессов полностью не решена и одной из причин этого являются отсутствие надежных методов и средств для оперативной оценки опасности по газу работ в забоях, сложность оценки и использования в забоях нано- и макропористости ископаемых углей и их газокинетических свойств.

Теоретические основы и методология всех расчетов количества метана, поступающего в горные выработки, должны базироваться на физических закономерностях, определяющих скорость переноса метана в угле. Известно, что: 1 - угольный пласт представляет собой трещиновато-пористое тело, в котором уголь и метан являются равноправными компонентами; 2 - скорость движения газа в угольных пластах зависит от физико-химических характеристик газа, от формы связи газа с углем (находится ли свободный метан в порах угля под повышенным давлением или сорбирован угольным веществом) и от структуры порового пространства угля и угольного пласта.

Большую роль в кинетике установления и нарушения равновесия в системе уголь-газ играет своеобразие структуры пор ископаемых углей. Эти особенности пористой структуры сказываются не только на кинетике движения метана через уголь, но и на распределении метана между сорбированной и свободной фазами. Поэтому изучение пористой структуры углей уже много десятилетий в центре внимания ученых и его важность лишь возрастает. И это закономерно, так как решать проблемы прогноза и управления движением метана в угольных пластах невозможно без учета сорбционно-кинетических процессов, поверхностных явлений и скорости массопереноса угольным пласте.

Величиной, определяющей запасы метана в угольном пласте, является сорбционная метаноемкость угля, определяемая объемом его микропор (то есть нанопор), а скорость протекания процесса метанопереноса в значительной степени зависит от кинетики десорбции метана, которая, в свою очередь, определяется степенью тектонической препакации угля и скоростью диффузии метана в его порах. Связь кинетики десорбции с тектонической нарушенностью объясняется тем, что именно от степени тектонической нарушенности зависит количество трещин, которые всегда имеются в угле и выполняют функции транспортных путей при десорбции метана, хотя величиной их поверхности при расчетах сорбционной метаноемкости можно пренебречь. Количество этих трещин и макропор определяет скорость метановыделения из угля [1].

В пористой структуре ископаемого угля, возникшей в результате действия геостатического давления и температуры в процессе метаморфизма, произошло упорядочение нанопор. А тектонические силы вызывают нарушение структуры угля, его разрыхление и образование качественно новой структуры, имеющей пониженную прочность, большую частоту трещин и значительный объем макротрещин, объем которых возрастает для углей V типа нарушенности по сравнению с углями I типа нарушенности в 16 раз. Причем тектонические силы, как известно, ведут к увеличению в основном так называемого фильтрующего объема угля и ограничиваются порами и трещинами размером более 10^{-7} метра.

Большинство исследователей угля указывают, что основным сорбентом по отношению к метану служит угольное вещество, поэтому, изучив в лаборатории его сорбционную способность, можно говорить о сорбционной способности данного угля и даже угольного пласта, так как объем микропор (нанопор), диаметр которых лишь немного превышает диаметр молекул метана, практически не изменяется при извлечении образца из угольного пласта.

Трудность сопоставления свойств угля со свойствами пласта связана и с тем, что характер выделения метана из разрабатываемого пласта зависит от многих природных и горнотехнических факторов. Поэтому для

изучения метанообильности горных выработок и прогноза газодинамических явлений наиболее надежны методы, основанные на непосредственных наблюдениях за выделением метана в горные выработки, так как в этом случае природные факторы, суммируясь, действуют в виде, позволяющем установить и выразить общие закономерности в виде пригодных для инженерных расчетов формул.

Одной из главных проблем, затрудняющих повышение безопасности и экологичности подземной разработки газоносных угольных месторождений во всем мире, является невозможность постоянной быстрой количественной оценки десорбции и газокинетических свойств угля перед забоем, которые могут сильно меняться даже на малом расстоянии по простиранию и мощности угольного пласта. Из-за этого интенсивность газовыделения из пласта может внезапно увеличиваться во много раз и приводить к внезапным выбросам угля и газа и взрывам в шахтах, в результате чего в мире ежегодно гибнут сотни людей, а производительность современных комбайнов для проходки и добычи угля часто снижают до нескольких раз по сравнению с их возможностями.

Известные методы изучения десорбции из угля можно разделить на две группы - экспресс-методы и долгие лабораторные исследования. Большинство из них недостаточно точны и информативны, требуют много времени и дороги, что снижает эффективность их применения для проведения фундаментальных и прикладных исследований. Большинство известных в мире способов изучения десорбции газов из образцов угля требуют их доставки в лабораторию, измельчения до нужной фракции, длительной дегазации этой фракции и долгого насыщения угля соответствующим газом до сорбционного равновесия перед началом изучения десорбции газа из этих образцов, в результате чего:

- условия проведения экспериментов отличаются от условий в шахтах;

- результаты изучения десорбции газов из любой пробы можно получить как минимум через несколько дней, а часто - через недели и даже месяцы, в результате чего их научная и особенно практическая ценность резко снижается, поэтому при высоких скоростях проходки и очистных и буровых работ в шахте традиционные методы изучения десорбции газа углем уже почти не используют.

Поэтому автором выполнен в Институте проблем комплексного освоения недр Российской Академии Наук комплекс экспериментальных исследований в целях развития методов и разработки устройств для быстрой массовой оценки метаноотдачи ископаемых углей в шахтах на основе газокинетических и тепловых эффектов десорбции метана, позволяющих быстро и просто оценить и прогнозировать влияние нано- и макропористости любых углей на динамику десорбции газов из них

непосредственно в забоях и использовать получаемую количественную информацию для повышения безопасности горных работ [1-10].

Библиографический список

1. Радченко С.А. Исследование метановыделения в призабойной зоне угольного пласта на основе диффузионных и тепловых параметров [Текст]: дис. ... канд. техн. наук : 05.15.02 / Радченко Сергей Анатольевич. – М., ИПКОН АН СССР, 1982. – 238 с.

2. Радченко С.А. Развитие методов и разработка устройств для быстрой массовой оценки метаноотдачи ископаемых углей в шахтах на основе газокинетических и тепловых эффектов десорбции метана [Текст]: дис. ... докт. техн. наук : 25.00.20 / Радченко Сергей Анатольевич. – М., ИПКОН РАН, 2008. – 377 с.

3. Матвиенко Н.Г., Радченко С.А. Совершенствование методов и средств прогноза выбросоопасности призабойной зоны угольных пластов // Горный журнал. 2007. № 11. С. 69-72.

4. Радченко С.А. Взаимосвязь газокинетических свойств угля в пласте с его выбросоопасностью и загазованием выработок // Инженерная физика. 2007. № 5. С. 55-58.

5. Радченко С.А. Научные основы совершенствования методов экспресс-прогноза выбросоопасности, нарушенности и газовыделения в призабойной зоне с учетом в забое газокинетических свойств угля и его температуры // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2013. № 10. С. 258-267.

6. Радченко С.А. Сорбционные и газокинетические свойства угля и углесодержащих пород, возможности их использования для улучшения прогноза метановыделения // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2013. № 9. С. 247-256.

7. Матвиенко Н.Г., Радченко С.А. Комплексная экспресс-оценка газоотдачи угля и пород в призабойной зоне пласта для повышения безопасности // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2014. № S1. С. 137-147.

8. Радченко С.А., Матвиенко Н.Г. Методы быстрой оценки в забоях интенсивности метановыделения из угля и пород для повышения безопасности // Безопасность труда в промышленности. 2014. № 4. С. 34-39.

9. Радченко С.А., Матвиенко Н.Г. Малозатратный экспресс-метод оценки опасности по газовому фактору при буровых и проходческих работах в угольных шахтах // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2015. № 9. С. 220-226.

10. Радченко С.А., Соловьева Е.А. Влияние газокинетических свойств угля на обеспечение безопасности горных работ // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2013. № 11. С. 190-197.

ВЫСОКОПРОВОДЯЩЕЕ СОСТОЯНИЕ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Л.М. Свирская

Челябинский государственный педагогический университет,
г. Челябинск, Россия, svirskayalm@mail.ru

Представление о состоянии высокой проводимости (СВП) появилось в физике 70 лет назад в работе Р. Огга [1]. Однако природа СВП до сих пор остается не вполне ясной. Речь идет о возможности реализации в нормальном состоянии наряду с состоянием обычной электронной проводимости особого высокопроводящего состояния. В отличие от сверхпроводимости, в СВП вещество имеет необычно высокую, но конечную проводимость. СВП характеризуется также аномально высоким значением эффективной массы токоносителей [2], наличием пониженной размерности проводящей подсистемы [3,4], наличием изотопического эффекта и отсутствием эффекта Мейсснера.

Резкое падение (более чем на 17 порядков) электросопротивления быстрозамороженных растворов натрия в аммиаке ($C_{Na} \sim 2,5-3$ ат. %) при температурах жидкого азота и кислорода Огг отождествил (ошибочно) со сверхпроводимостью. Предложенная им интерпретация сверхпроводимости, основанная на гипотезе бозе-эйнштейновской конденсации пар электронов с противоположными проекциями спинов, предвосхитила установленное спустя 10 лет понимание роли электронных куперовских пар в микроскопической теории сверхпроводимости Бардина–Купера–Шриффера [5].

В [3] показано, что в случае одномерного движения зонного электрона, имеющего закон дисперсии

$$E(k) = E_0 - 2|t| \cos ka, \quad (1)$$

где t – интеграл переноса, a – параметр кристаллической решетки, k – волновой вектор электрона, E_0 – атомный уровень, и фонона с законом дисперсии

$$\omega_q = \frac{2u}{a} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|, \quad (2)$$

где ω – частота, q – волновой вектор фонона, u – скорость звука при $q \rightarrow 0$, из законов сохранения энергии и квазиимпульса вытекает критерий СВП,

согласно которому эффективная масса электрона m^* у дна энергетической зоны, параметр кристаллической решетки a и скорость звука u удовлетворяют условию

$$am^*u > \hbar, \quad (3)$$

где \hbar – постоянная Планка. При выполнении условия (3) исчезает "решеточное" электросопротивление, обусловленное процессами излучения или поглощения фононов электронами, что должно способствовать установлению СВП. На основе критерия (3) получает объяснение появление необычно высокой, но конечной (в отличие от сверхпроводников) проводимости квазиодномерных капилляров в твердой фазе металл-аммиачных растворов [2], одномерных проводящих каналов тонких полимерных пленок [6], наноразмерных каналов, окруженных диэлектрической средой полимера [7].

Критерий (3) согласуется с резким увеличением эффективной массы токоносителей, установленным в [2], при переходе в СВП затвердевших растворов щелочных металлов в аммиаке (до перехода в высокопроводящее состояние зонная масса электрона $m_b \approx 1.25 m_0$, где m_0 – масса свободного электрона, а после перехода $m_b \approx 2.3 \cdot 10^4 m_0$). Скорость звука $u \approx 1.6 \cdot 10^5$ см/с. Поэтому до перехода в СВП произведение $am^*u \approx 10^{-30}$ эрг·с и может реализоваться решеточное электросопротивление, а после перехода в СВП $am^*u \approx 10^{-26}$ эрг и, следовательно, выполняется условие (3) появления СВП.

Переход в СВП может сопровождаться образованием полярных состояний, что позволяет применить для его описания полярную модель Шубина-Вонсовского [8], получившую широкое распространение в исследованиях свойств многоэлектронных систем [9].

При учете интеграла U кулоновского отталкивания электронов в "двойке" и интеграла переноса t гамильтониан полярной модели в случае двухэлектронной системы ($N_e = N = 2$, N – число узлов) имеет вид

$$\hat{H} = -|t| \left(\hat{n}_{0\uparrow} + \hat{n}_{0\downarrow} - \hat{n}_{a\uparrow} - \hat{n}_{a\downarrow} \right) + \frac{U}{2} \left[\left(\hat{n}_{0\uparrow} + \hat{n}_{a\uparrow} \right) \left(\hat{n}_{0\downarrow} + \hat{n}_{a\downarrow} \right) + \hat{b}_0^+ \hat{b}_{\frac{\pi}{a}} + \hat{b}_{\frac{\pi}{a}}^+ \hat{b}_0 - \hat{a}_{0\uparrow}^+ \hat{a}_{0\downarrow} \hat{a}_{\frac{\pi}{a}\downarrow}^+ \hat{a}_{\frac{\pi}{a}\uparrow} - \hat{a}_{0\downarrow}^+ \hat{a}_{0\uparrow} \hat{a}_{\frac{\pi}{a}\uparrow}^+ \hat{a}_{\frac{\pi}{a}\downarrow} \right], \quad (4)$$

где $\hat{b}_k^+ = \hat{a}_{k\uparrow}^+ \hat{a}_{k\downarrow}^+$ – оператор рождения пары электронов в состоянии ($k \uparrow, k \downarrow$). Решение уравнения Шредингера с гамильтонианом (4) приводит к энергетическому спектру, содержащему три синглетных состояния и трехкратно вырожденное триплетное состояние

$$E_{\uparrow\uparrow}^T = E_0^T = E_{\downarrow\downarrow}^T = 0, E_1^S = \frac{U}{2} - K, E_2^S = U, E_3^S = \frac{U}{2} + K, K = \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 + 4t^2}. \quad (5)$$

При этом основное состояние является синглетным и бестоковым.

Учет $U \neq 0$ приводит к изменению характера взаимодействия электронов, индуцированного элементарными возбуждениями в рамках

фононного или нефононного механизмов. Это взаимодействие, описываемое добавкой к гамильтониану (4)

$$\hat{H}_V = V \left(\hat{b}_0^+ \hat{b}_{\pi/a} + \hat{b}_{\pi/a}^+ \hat{b}_0 \right), \quad (6)$$

изменяет энергетические уровни E_1^S и E_3^S . При $V > 0$ происходит понижение энергии синглетного состояния E_1^S . Однако при $V = -|V| < 0$ может произойти смена основного состояния, если выполняется условие

$$\frac{U}{2} - \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 - 4t^2} < |V| < \frac{U}{2} + \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 - 4t^2}. \quad (7)$$

Согласно (7) основное состояние, в отличие от предсказания Огга [1], может оказаться триплетным.

Достаточно большим значением отношения U/t может быть обусловлено не только возникновение триплетного основного состояния, но и усиление эффективной массы токоносителей при переходе в СВП:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2t^2} \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 + 4t^2}. \quad (8)$$

Вывод о резком возрастании эффективной массы при переходе в СВП в рамках полярной модели согласуется с критерием (3).

Библиографический список

1. Ogg R.A. Bose-Einstein condensation of trapped electron pairs. Phase separation and superconductivity of metal-ammonia solutions // *Phys. Rev.* 1946. Vol. 69. P. 243–244.
2. Arendt P. The xerogel made from decomposing liquid metal-ammonia solutions // *J.Phys. Chem. Sol.* 1988. Vol. 49. № 5. – P. 511–517.
3. Вонсовский С.В., Свирский М.С., Свирская Л.М. К теории взаимодействия зонного электрона с фононами // *ФММ.* 1989. Т. 67. С. 885-890.
4. Свирская Л.М. Вестник ЮУрГУ, серия "Математика, механика, физика". 2012. № 6. С. 109-119.
5. Bardeen J., Cooper L., Schrieffer J. The theory of superconductivity// *Phys. Rev.* 1957. Vol. 108. P. 1175–1204.
6. Архангородский В.М., Гук Е.Г. Ельяшевич А.М. Высокотокпроводящее состояние в пленках окисленного полипропилена // *ДАН СССР.* 1989. Т. 309. № 3. С. 603–606.
7. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров // *УФН.* 2006. Т. 176. № 12. С. 1249-1266.
8. Shubin S.P., Vonsovsky S.V. Electron theory of metals // *Proc.Roy.Soc. A.* 1934. V. 145. P. 159.

9. Каган М.Ю., Мицкан В.А., Коровушкин М.М. Аномальная сверхпроводимость и сверхтекучесть в фермионных системах с отталкиванием // УФН. 2015. Т. 185. № 8. С. 785.

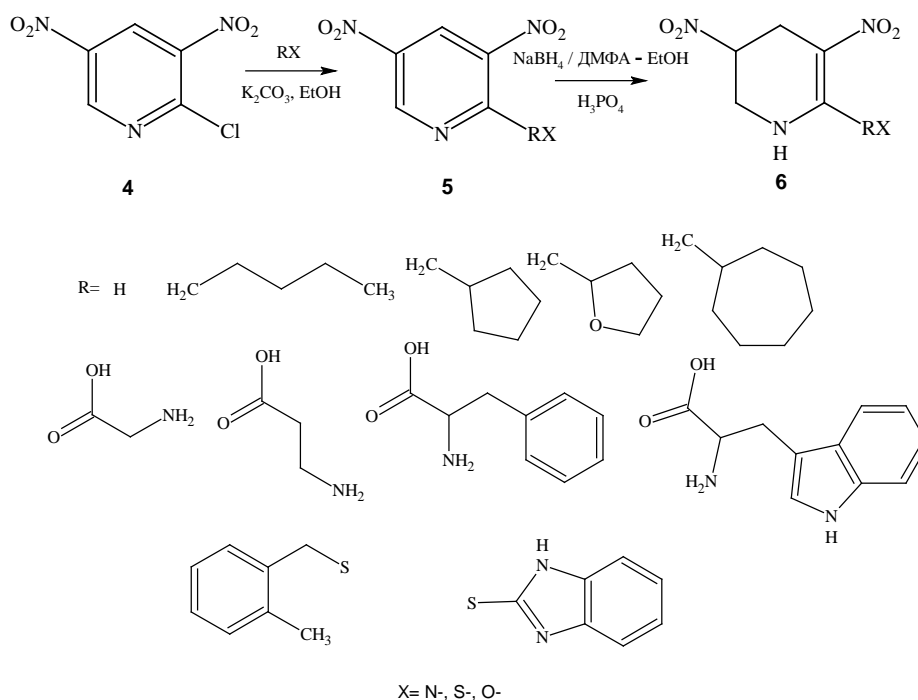
МОНО- И БИЦИКЛИЧЕСКИЕ АДДУКТЫ 3,5-ДИНИТРОПИРИДИНА В СИНТЕЗЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

И.И. Сурова, Е.В. Иванова, Ю.М. Атрощенко, И.В. Шахкельдян

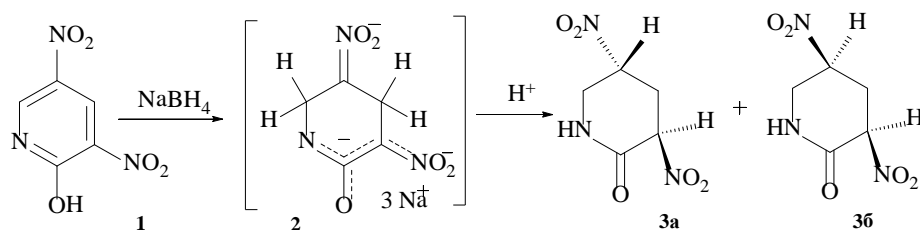
ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, reaktiv@tspu.tula.ru

Одним из перспективных классов гетероциклических соединений являются тетрагидропиридины. Это обусловлено тем, что последние входят в качестве структурного фрагмента в состав многих биологически активных соединений, обладающих антимикробными, антиоксидантными, противовоспалительными, обезболивающими свойствами. Поэтому расширение круга данных соединений является актуальной задачей.

В настоящее время существуют различные подходы к синтезу тетрагидропиперидинов. Нами предложена методика синтеза производных тетрагидропиридинов действием NaBH_4 на соответствующие 3,5-динитропиридины с последующей обработкой разбавленной ортофосфорной кислотой [1, 2]. Подтверждение строения полученных соединений доказана спектрами ЯМР и ИК-спекторскопии.

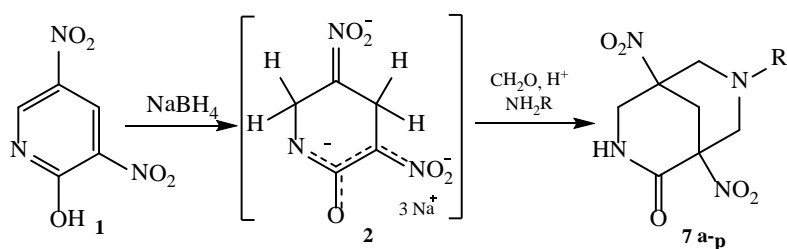


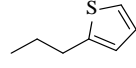
В случае получения 3,5-динитропиридин-2-она, при *S*-протонировании тринатриевой соли 3,5-бис(ацинитро)-2-гидроксипиперидина **2** образуется смесь двух стереоизомеров, которые различаются тем, что атом углерода при нитрогруппе C^5 может иметь *R*- или *S*-конфигурацию. Это происходит вследствие равновероятной возможности присоединения протона с разных сторон от ацинитрогруппы. Как показали квантово-химические расчеты, электрофильное присоединение протона к **2** может протекать параллельно по трем электрофильным реакционным центрам - атомам углерода C^3 , C^5 и N^1 , имеющим частичный отрицательный заряд, с образованием промежуточных изомерных аддуктов.

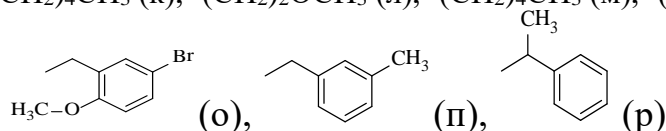


Аналогичны реакции получения 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов на основе гидридных аддуктов 3,5-динитро-2-гидроксипиперидина.

Синтез 7-замещенных 1,5-динитро-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-2-онов осуществлялся в две стадии. На первой при действии $NaBH_4$ на раствор 2-окси-3,5-динитропиридина в смеси ДМФА-этанол при охлаждении происходило образование σ -комплекса Мейзенгеймера, что обусловлено склонностью OH -группы к кето-енольной таутомерии.

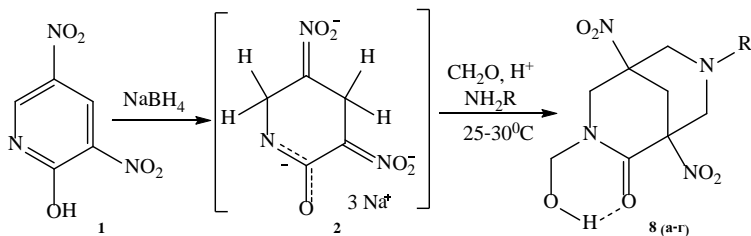


$R = Me$ (а), Et (б), All (в), Bn (г), $i-Bu$ (д), Bu (е),  (ж), $-(CH_2)_2CH(CH_3)_2$ (з), $-(CH_2)_3OCH_3$ (и), $-(CH_2)_4CH_3$ (к), $-(CH_2)_2OCH_3$ (л), $-(CH_2)_4CH_3$ (м), $-(CH_2)_3OCH_2CH_3$ (н),



При проведении реакции при температуре $25-30^\circ C$ были выделены соединения, являющиеся продуктами не только аминотетирования, но и оксометилирования по атому азота пиридинового цикла [3]. Дальнейшее

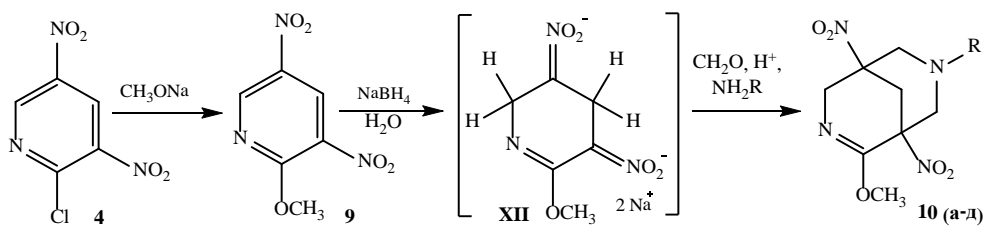
увеличение температуры приводило к снижению выхода продуктов, вероятно, вследствие нестабильности σ -комплекса **2** при повышенной температуре.



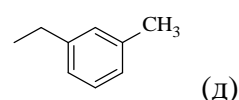
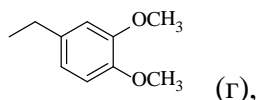
R= Me (a), Et (б), All (в), Bn (г)

Структура соединений доказана методами ЯМР и ИК спектроскопии.

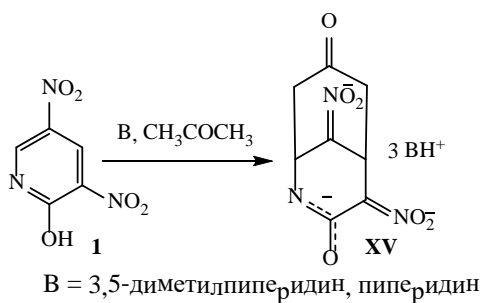
Нами также было осуществлено замещение атома хлора в 2-хлор-3,5-динитропиридине на метокси-группу и использование полученного производного **9** в синтезе новых 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов. В результате была получена серия 2-метокси-7-R-1,5-динитро-3,7-диазабицикло[3.3.1]нон-2-енов.



R= Me (a), *i*-C₅H₁₁ (б), -(CH₂)₂OCH₃ (в),

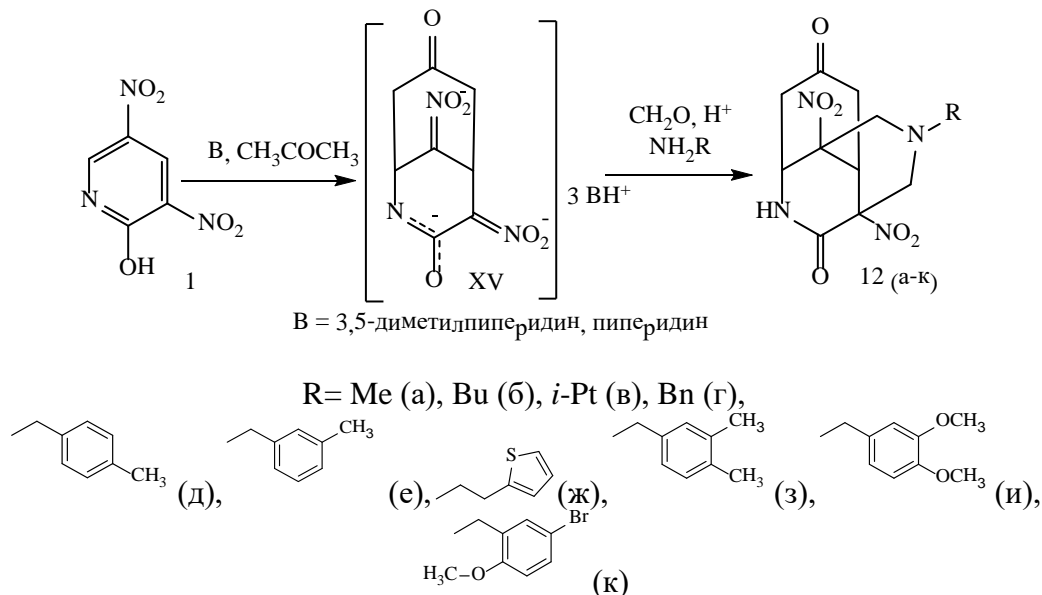


Кроме того, нами установлено, что при действии вторичных аминов на раствор 2-гидрокси-3,5-динитропиридина **1** в ацетоне образуется бициклический анионный комплекс **XV**.



Синтез 6-R-4,8-динитро-2,6-диазатрицикло[6.4.0.0^{4,9}]додекан-3,11-дионон протекает в две стадии. К образовавшемуся на первом этапе

реакции лабильному промежуточному продукту *мета*-циклизации карбодианиона ацетона **XV** порциями добавляли предварительно охлажденную аминотетилирующую смесь.



Таким образом, впервые выделены и идентифицированы спектральными методами разнообразные гетероциклические производные пиридина на основе анионных аддуктов 3,5-динитро-2-гидроксипиридина. Разработаны препаративные методы получения новых производных 6-R-3,5-динитро-1,2,3,4-тетрагидропиридинов действием NaBH_4 на соответствующие 2-R-3,5-динитропиридины с последующим подкислением. Показано, что процесс протекает стереоспецифично, в отличие от синтеза на основе 2-гидрокси-3,5-динитропиридина, в котором образуется эквимолярная смесь двух диастереомеров, различающихся конфигурацией атома C^5 . Разработаны препаративные методы синтеза 7-R-1,5-динитро-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-2-онов и 3-(гидроксиметил)-7-R-1,5-динитро-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-2-онов, основанные на селективном восстановлении 2-гидрокси-3,5-динитропиридина тетрагидридоборатом натрия с последующей конденсацией по Манниху с формальдегидом и первичными аминами. Аминотетилированием аддуктов 2-метокси-3,5-динитропиридина осуществлен синтез 2-метокси-7-R-1,5-динитро-3,7-диазабицикло[3.3.1]нон-2-енов. Впервые выделены и идентифицированы спектральными методами моно- и бициклические анионные интермедиаты в нуклеофильной реакции 2-гидрокси-3,5-динитропиридина с NaBH_4 и карбанионом ацетона и установлена их ключевая роль в синтезе гетероциклических соединений. Разработаны препаративные методы синтеза 6-R-4,8-динитро-2,6-дiazатрицикло[6.4.0.0^{4,9}]додекан-3,11-дионон исходя из бициклических

аддуктов 2-гидрокси-3,5-динитропиридина, в результате последовательных реакций нуклеофильного присоединения карбодианиона ацетона и двойной конденсации Манниха.

Библиографический список

1. Атрощенко Ю.М., Блохин И.В., Иванова Е.В., Ковтун И.В. Экспериментальное и теоретическое исследование физико-химических свойств гидридных σ -аддуктов на основе 2-гидрокси-3,5-динитропиридина // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2013. Вып. 3. С. 244-252.

2. Сулова И.И., Иванова Е.В., Блохин И.В., Шахкельдян И.В., Атрощенко Ю.М., Кобраков К.И., Кузнецов Д.Н., Федянин И.В. Синтез 6-тиозамещенных 3,5-динитро-1,2,3,4-тетрагидропиридинов // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 4. С. 91-95.

3. Иванова Е.В., Федянин И.В., Сулова И.И., Блохин И.В., Атрощенко Ю.М., Шахкельдян И.В. Амино- и оксиметилирование гидридных аддуктов 2-гидрокси-3,5-динитропиридина // Химия гетероциклических соединений. 2013. № 7. С. 1073-1081.

4. Иванова Е.В., Сулова И.И., Хлытин Н.В., Блохин И.В., Шахкельдян И.В., Атрощенко Ю.М., Кобраков К.И. Анионный бициклический σ -аддукт 2-гидрокси-3,5-динитропиридина в синтезе новых производных 2,6-дiazатрициклододеканов // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38. № 6. С. 64-68.

СИНТЕЗ И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНОВ

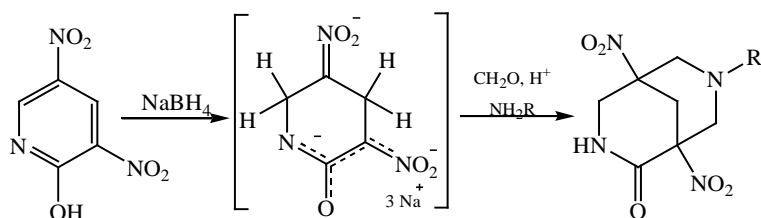
И.И. Сулова, Е.В. Иванова, Ю.М. Атрощенко,
А.А. Чудакова, Т.В. Печенкина

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, reaktiv@tspu.tula.ru

Одной из главных задач современной органической химии является разработка новых методов синтеза азотсодержащих гетероциклических систем, которые проявляют различную биологическую активность, в связи с чем широко применяются для создания высокоэффективных лекарственных средств, а также средств, используемых в ветеринарии и сельском хозяйстве. Известно, что производные 3,7-дизазабициклононана входят в структуру скелета алкалоидов семейства мотыльковых: лупанина, спартеина, анагирина и некоторых дитерпеновых алкалоидов. Эти соединения используются в качестве физиологически активных веществ,

оказывающих влияние на холинореактивные системы организма, проявляющих ганглиоблокирующую и гипотензивную активности, курареподобное действие, а также обладающих местным анестезирующим действием. Таким образом, 3,7-диазабициклононаны являются одним из самых важных и интересных для изучения классом гетероциклических соединений.

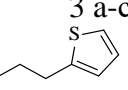
Синтез 7-замещенных 1,5-динитро-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-2-онов осуществлялся в две стадии. На первой при действии NaBH_4 на раствор 2-окси-3,5-динитропиридина **1** в смеси ДМФА-этанол при охлаждении происходило образование σ -комплекса Мейзенгеймера, что обусловлено склонностью OH -группы к кето-енольной таутомерии. Комплекс без выделения вводили в конденсацию по Манниху. Выделение веществ проводили с помощью изменения pH раствора, равное 4 [1].



1

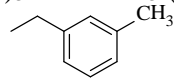
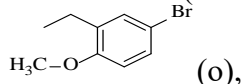
2

3 a-c

R= Me (a), Et (б), All (в), Bn (г), i-Bu (д), Bu (е),  (ж), $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (з),

$-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ (и), $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (к), $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ (л), $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (м), -

$(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (н),

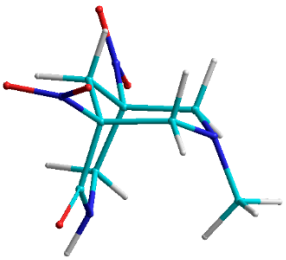
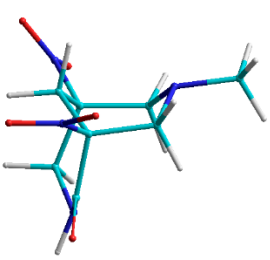
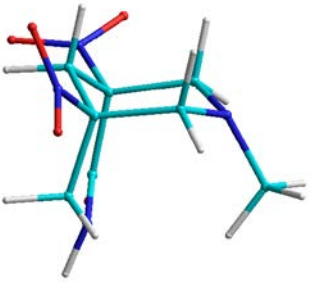
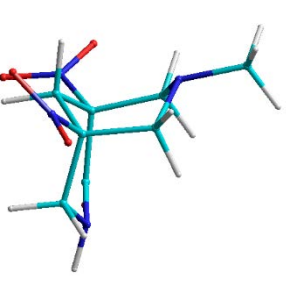
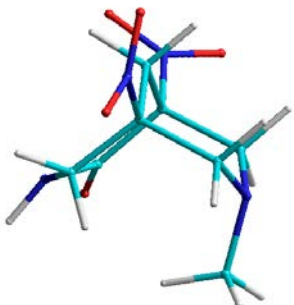
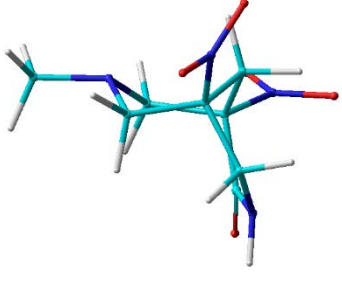
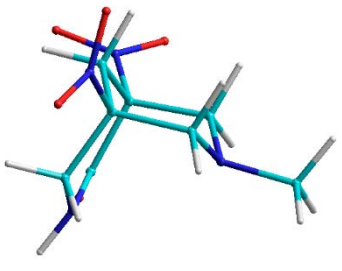
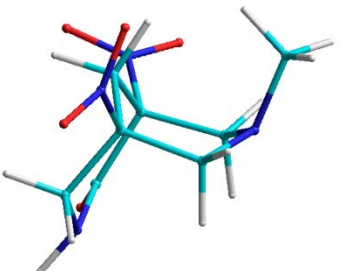


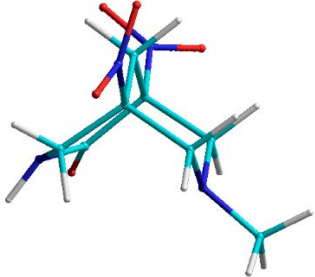

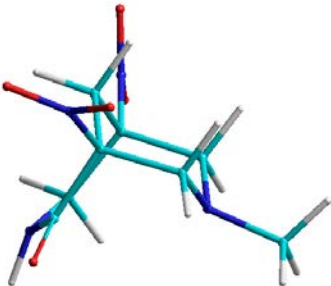
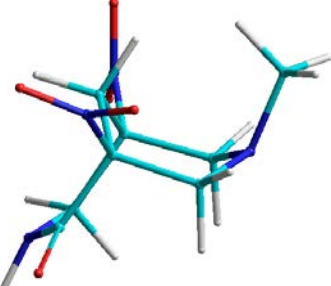
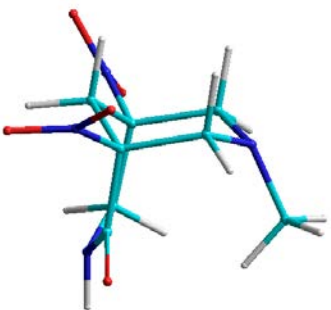
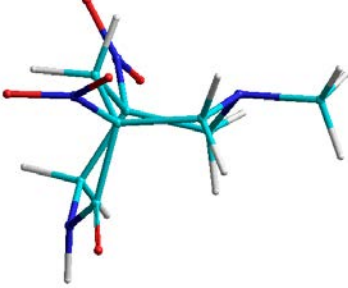
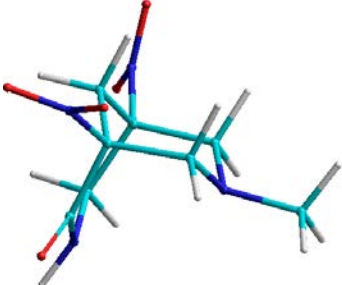
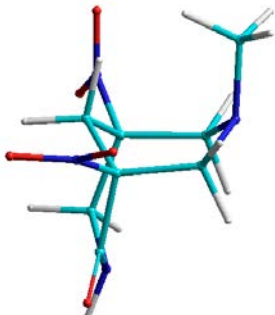
Для сравнительной оценки устойчивости различных конформаций соединения **3a** были проведены квантово-химические расчеты энтальпий их образования методом РМЗ. При проведении расчетов учитывалось, что в данной молекуле имеется четыре асимметрических атома (C^1 , N^3 , C^5 , N^7). Вследствие чего такие конформеры как, например, **1''**, **2''** или **9''**, **10''**, которые отличаются конфигурацией асимметричных атомов, образуют пары энантиомеров (табл. 1).

Результаты расчетов показывают, что молекула соединения **3a** может находиться в шестнадцати конформациях, в каждой из которых цикл $\text{C}^1\text{N}^2\text{C}^3\text{C}^4\text{C}^9\text{C}^8$ имеет форму искаженного *кресла* или *ванны*, уплощенных за счет sp^2 -гибризованного атома углерода карбонильной группы, вследствие чего форма цикла приближается к конформации *sofa*.

Таблица 1

Результаты квантово-химических расчетов методом PM3 конформаций 7-метил-1,5-динитро-3,7-диазацикло[3.3.1]нонан-2-она (7a)

Конфигурация асимметричных атомов	H _f , кДж/моль	
	Конформация цикла C ¹ C ⁹ C ⁵ C ⁶ N ⁷ C ⁸	
	<i>кресло</i>	<i>ванна</i>
1S/3S/5S/7S	 <p style="text-align: right;">1''</p> <p style="text-align: center;">-181.50</p>	 <p style="text-align: right;">9''</p> <p style="text-align: center;">-178.97</p>
1R/3R/5R/7R	 <p style="text-align: right;">2''</p> <p style="text-align: center;">-181.50</p>	 <p style="text-align: right;">10''</p> <p style="text-align: center;">-178.97</p>
1R/3S/5R/7R	 <p style="text-align: right;">3''</p> <p style="text-align: center;">-181.70</p>	 <p style="text-align: right;">11''</p> <p style="text-align: center;">-174.27</p>
1R/3R/5R/7S	 <p style="text-align: right;">4''</p> <p style="text-align: center;">-187.93</p>	 <p style="text-align: right;">12''</p> <p style="text-align: center;">-181.30</p>

1 <i>R</i> /3 <i>S</i> /5 <i>R</i> /7 <i>S</i>	 <p style="text-align: right;">5''</p>	 <p style="text-align: right;">13''</p>
	-190.33	-175.00
1 <i>S</i> /3 <i>R</i> /5 <i>S</i> /7 <i>R</i>	 <p style="text-align: right;">6''</p>	 <p style="text-align: right;">14''</p>
	-190.33	-175.00
1 <i>S</i> /3 <i>R</i> /5 <i>S</i> /7 <i>S</i>	 <p style="text-align: right;">7''</p>	 <p style="text-align: right;">15''</p>
	-181.70	-174.27
1 <i>S</i> /3 <i>S</i> /5 <i>S</i> /7 <i>R</i>	 <p style="text-align: right;">8''</p>	 <p style="text-align: right;">16''</p>
	-187.93	-181.30

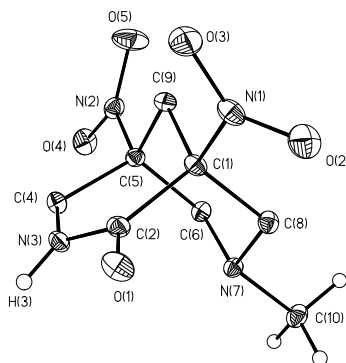


Рис. 1. Общий вид молекулы 7-метил-1,5-динитро-3,7-диазацикло[3.3.1]нонан-2-она (3a) по данным РСА (атомы водорода не показаны)

$C^1C^9C^5C^6N^7C^8$ цикл, как и следовало ожидать, принимает форму *кресла* (структуры 1''- 8''), слегка искаженной *ванны* (структуры 9''- 10'', 12''- 14'', 16''), или *твиста* (структуры 11'', 15''). Из таблицы 4.3 видно, что конформация с креслообразной формой $C^1C^9C^5C^6N^7C^8$ цикла устойчивее, чем *ванна*. Наиболее стабильной являются конформация 5'', ($\Delta H_f = -190.33$ кДж/моль) с экваториальным расположением NMe-группы и креслообразной формой $C^1C^9C^5C^6N^7C^8$ цикла.

Критерием оценки применимости квантово-химического метода для расчета соединений данного класса может служить сопоставление экспериментальных и теоретических величин. С этой целью проведен сравнительный анализ данных РСА соединения 3a (рис. 1). В кристалле бициклический фрагмент имеет конформацию шестичленного цикла, включающего замещенный атом азота N⁷, кресла, а второй цикл, включающий кетоновый фрагмент — искаженной софы. Атом азота N³ фактически плоский (сумма углов равна 359.6°) из-за сопряжения неподеленной электронной пары с π -системой карбонильного фрагмента.

Таким образом, геометрические параметры молекулы в кристалле 3a полностью согласуются с результатами спектральных исследований конформаций в растворе, и кроме того, близки к данным РСА для других нитропроизводных 3-азабицикло[3.3.1]нонанов.

Библиографический список

1. Атрощенко Ю.М., Блохин И.В., Иванова Е.В., Ковтун И.В. Экспериментальное и теоретическое исследование физико-химических свойств гидридных σ -аддуктов на основе 2-гидрокси-3,5-динитропиридина // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2013. Вып. 3. С. 244-252.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА

И.И. Устинов, И.В. Блохин, Ю.М. Атрощенко, И.В. Шахкельдян

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, bai2688@yandex.ru

Хинолины – наиболее распространенные гетероциклические соединения, производные которых нашли применение в медицине, фармацевтике, производстве материалов с новыми свойствами [1-2]. Хинолиновое кольцо является распространенным структурным элементом, и входит в состав многочисленных природных биологически активных веществ (рис. 1). Многие из этих алкалоидов обладают активностью, связанной с лечением онкологических заболеваний, неврологических расстройств и др.

Многочисленные синтетические производные хинолина выступают в качестве лекарств гербицидов и фунгицидов [3]. Ряд соединений полученных на основе 8-оксихинолина, а также 7-хинолинкарбоновой кислоты оказывает ингибирующее влияние на ВИЧ -1.

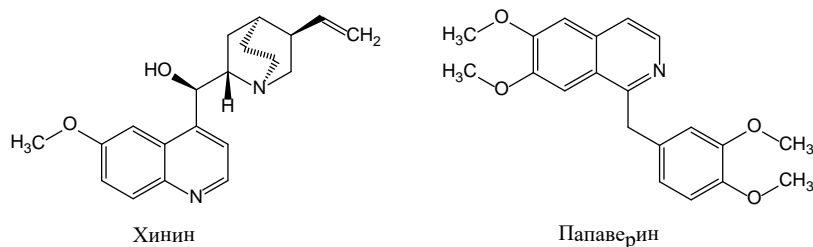


Рис. 1. Хинолин-содержащие природные вещества

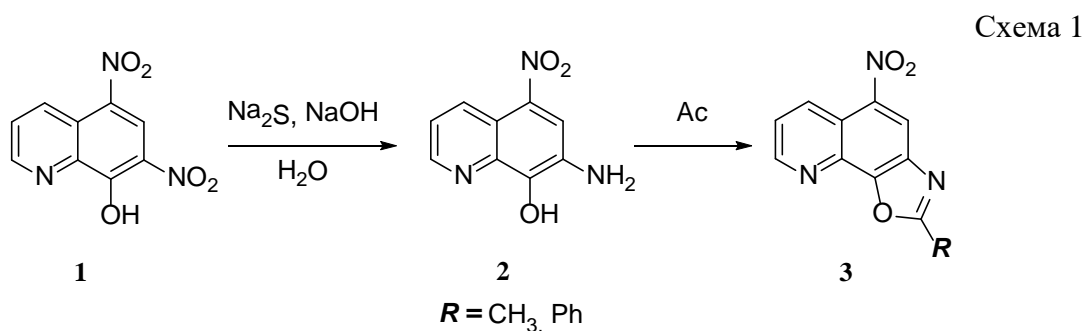
В связи с этим данный класс соединений продолжает быть актуальным объектом исследований по поиску новых соединений с ценными свойствами.

В настоящей работе представлены результаты исследований реакций образования анионных аддуктов производных динитрохинолина и взаимодействия последних с электрофильными агентами. Строение всех полученных соединений было доказано методами молекулярной спектроскопии, а также данными рентгеноструктурного анализа.

I. Селективное восстановление нитрогруппы в 5,7-динитро-8-оксихинолине и синтез 2-R-5-нитрооксазоло[4,5-h]хинолинов

Среди производных 8-оксихинолина хорошо известен 5,7-динитро-8-оксихинолин (1), однако не нашедший применения в практике органического синтеза. Одним из возможных путей функционализации динитрооксихинолина является восстановление нитрогруппы находящейся в положение 7. Полученный 7-амино-5-нитро-8-оксихинолин (2) (схема 1)

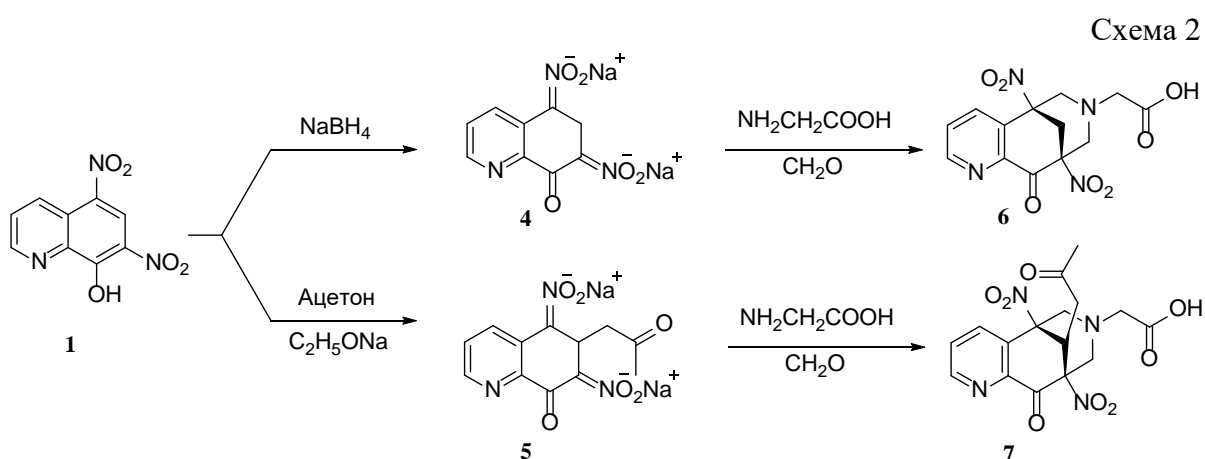
служит субстратом для получения 2-R-5-нитрооксазоло[4,5-h]хинолинов (3) обладающих потенциальной фармацевтической активностью.



II. Аминометилирование σ -аддуктов 5,7-динитро-8-оксихинолина

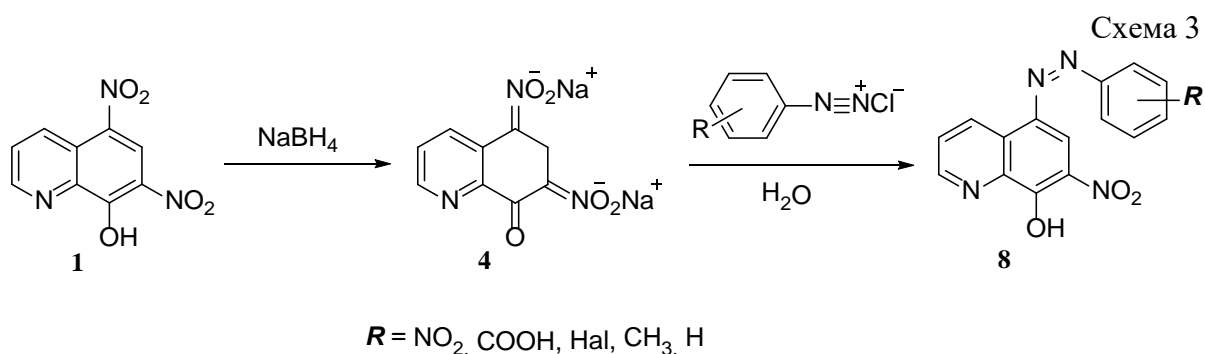
Интерес к изучению структурных производных 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонанов обусловлен их широким спектром физиологической активности [4].

Ранее нами уже был осуществлен синтез 3-азабицикло[3.3.1]нонанов реакцией Манниха с участием анионных аддуктов 5,7-динитро-8-оксихинолина (4, 5) (схема 2) [5]. Теперь мы исследовали возможность применения аминокислот в качестве аminosоставляющей данной реакции, так как введение аминокислотного остатка в молекулу повышает вероятность проявления биологической активности данных соединений. В результате исследований были получены 2-(5,9-динитро-10-оксо-5,8,9,10-тетрагидро-5,9-метанопиридо[3,2-d]азоцин-7(6H)-ил)уксусная кислота (6) и 2-(5,9-динитро-10-оксо-11-(2-оксопропил)-5,8,9,10-тетрагидро-5,9-метанопиридо[3,2-d]азоцин-7(6H)-ил)уксусная кислота (7).



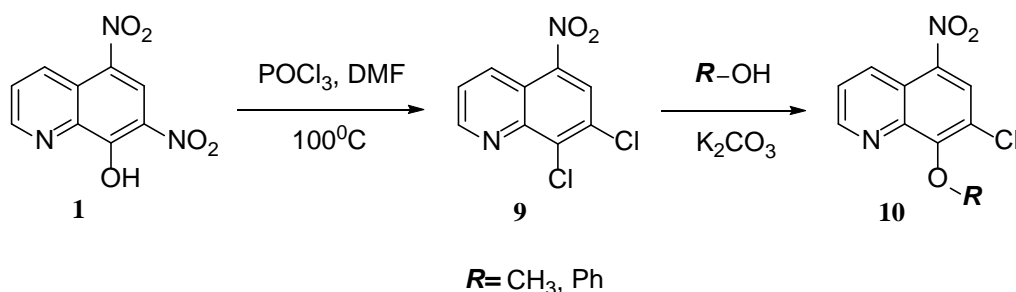
III. Реакция гидридного аддукта 5,7-динитро-8-оксихинолина с ароматическими солями диазония

Благодаря широкому практическому применению (аналитическая химия, лакокрасочная промышленность, фармацевтика) азосоединения являются востребованными соединениями. Прямое введение азогруппы в нитроарены затруднено из-за низкой электрофильности диазосоединений. Нами показано [6], что использование в реакции азосочетания анионных σ -аддуктов ароматических нитросоединений и в частности динитрохинолина (4), в качестве азоконформы, является одним из способов решения данной проблемы. В результате были получены различные 5-(R-арилазо)-7-нитро-8-оксихинолины (8) (схема 3).

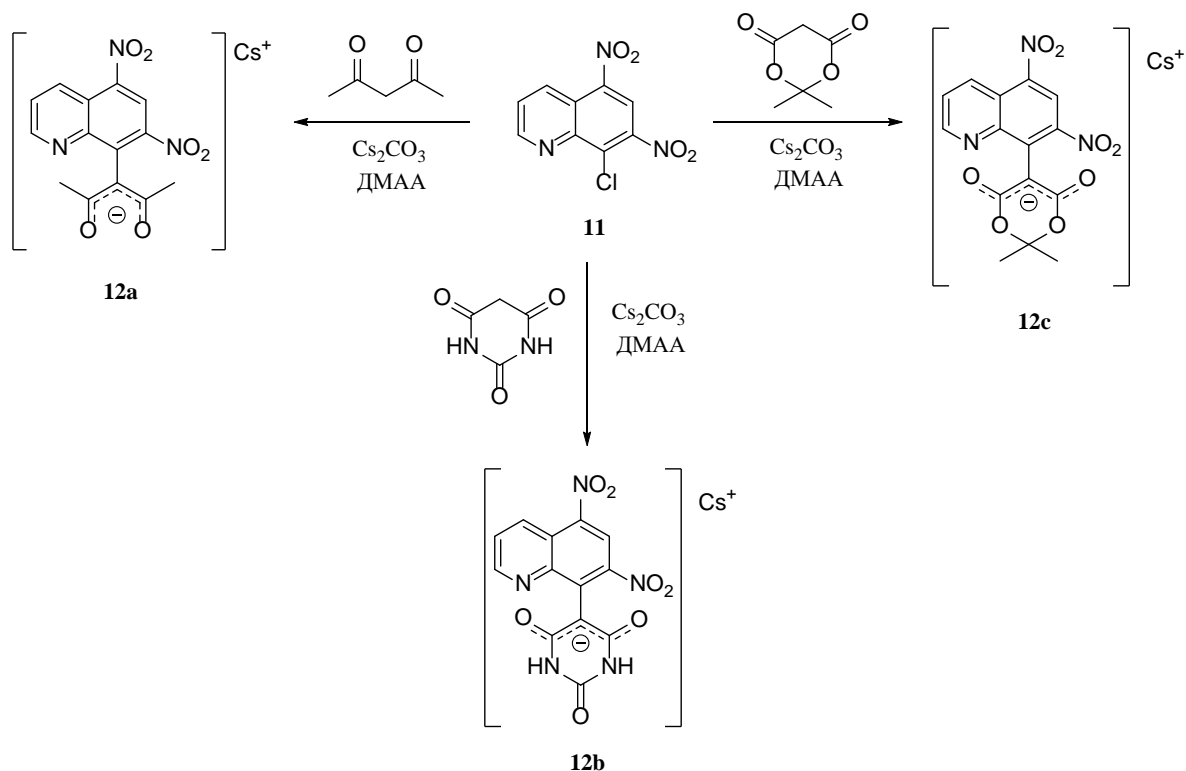


IV. Реакции динитрохинолина активированные нитрогруппами

Известно, что нитрогруппы оказывают активирующее влияние в реакциях нуклеофильного ароматического замещения [7]. В [8] показано замещение гидроксигруппы в 5,7-динитро-8-оксихинолина на хлор действием POCl₃ при 40⁰C. Нами была изучена эта реакция при более жестких условиях, в результате нами был получен 7,8-дихлор-5-нитрохинолин (9). При действии на последний различными нуклеофилами были получены продукты замещения атома хлора в 8 положении (10):



При действии на 8-хлор-5,7-динитрохинолин (11) различными C-нуклеофилами в присутствии основания синтезированы C-хинолинпроизводные соответствующих дикарбонильных соединений:



Таким образом, в ходе исследований был синтезирован спектр новых производных динитрохинолина с вероятно ценными свойствами, не описанных ранее. Установлен их состав и строение. Показан широкий синтетический потенциал данного класса соединений.

Библиографический список

1. Pravin S. Shirude, Beena P. Quinolinylnyl Pyrimidines: Potent Inhibitors of NDH-2 as a Novel Class of Anti-TB Agents // *ACS Med. Chem. Lett.* 2012. V. 3. P. 736–740.
2. Saverio Tardito, Amelia B. Copper-Dependent Cytotoxicity of 8-Hydroxyquinoline Derivatives Correlates with Their Hydrophobicity and Does Not Require Caspase Activation // *J. Med. Chem.* 2012. V. 55. P. 10448-10459.
3. Izidor Sosič, Bojana Mirkovic. Development of New Cathepsin B Inhibitors: Combining Bioisosteric Replacements and Structure-Based Design To Explore the Structure – Activity Relationships of Nitroxoline Derivatives // *J. Med. Chem.* 2013. V. 56. P. 521-533.
4. Al-Hiari Y.M., Al-Mazari I.S., Shakay A.K., Darwish R.M., Abu-Dahab R. // *Molecules.* 2007. № 12. P. 1240-1258.
5. A.Yu. Medvedeva, I.E. Yakunina, Yu.M. Atroshchenko, A.N. Shumskii, I.V. Blokhin. Hydride adducts of dinitroquinolines in multicomponent Mannich reaction // *Russ. J. Org. Chem.* 2011. № 11. P. 1733-1737.

6. Ю.М. Атрощенко, Н.И. Блохина, И.В. Шахкельдян. Реакции ароматических нитросоединений LXXIII. Взаимодействие гидридных σ -комплексов производных *m*-динитробензола с солями ароматических диазосоединений // ЖОрХ. 2000. Вып. 5. С. 712-719.

7. Г. Фойер. Химия нитро- и нитрозогрупп / Пер. с англ. В.В. Севостьяновой, В.А. Тартаковского, Л.И. Хмельницкого. – М.: Мир, 1972. Т. 1. – 536 с.

8. N.L. Khilkova, V.N. Knyazev, N.S. Patalakha, V.N. Drozd. Spirocyclic Meisenheimer complexes. XXIX: Anoinic spiro sigma complexes with 1,3-dioxolane and 1,3-dioxane rings in the 5,7-dinitroquinoline system // J. Org. Chem. USSR. 1992. V. 28. P. 816-823.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ТАБАЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ

К.Б. Чилачава, К.В. Васильева, А.Ю. Швыкин,
О.И. Бойкова, Ю.М. Атрощенко

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, shalaginvaksenija99@yandex.ru

Табак является второй по значимости причиной в структуре смертности в мире. Среди предотвратимых причин смертности курение табака занимает первое место в мире, однако от 3,5 до 5,4 миллионов человек ежегодно умирают в результате проблем со здоровьем, вызванных курением. Сергей Боткин, русский врач и ученый, говорил: "Если бы я не курил, я убежден, что без страданий прожил бы еще несколько лет". В развитых странах (например, в США) продолжительность жизни курильщиков в среднем на 13 лет меньше, по сравнению с некурящими. В 2012 году журнал *The Lancet* изучил статистику заболеваний курящих и некурящих женщин Великобритании (1,3 млн исследуемых). Специалисты сделали вывод о том, что курение сокращает жизнь женщины, по меньшей мере, на 10 лет.

При сохранении текущих тенденций в области курения к 2030 году табак будет ежегодно приводить к 10 миллионам случаев смерти. Половина курящих сегодня людей (около 650 миллионов человек) в конечном итоге погибнет от табака. По данным Всемирной организации здравоохранения, в мире в среднем каждые шесть секунд умирает один человек от заболеваний, связанных с курением табака, а ежегодно по этой причине умирают пять миллионов человек. "Если тенденции нарастания распространенности курения не будут снижаться, то, по прогнозам, к 2020 году ежегодно будут преждевременно умирать 10 млн человек, а к 2030

году курение табака станет одним из самых сильных факторов, приводящих к преждевременной смерти".

Ущерб, вызванный использованием табака, включает заболевания, поражающие сердце и легкие: курение является одним из основных факторов риска развития сердечных приступов, инфарктов, хронической обструктивной болезни легких (ХОБЛ), эмфиземы и рака (в частности, рак легких, гортани, полости рта и поджелудочной железы).

Дым сигареты состоит из газообразных составляющих и твердых частиц. К газовым компонентам табачного дыма относятся оксид и диоксид углерода, акролеин, ацетальдегид, аммоний, ацетон, нитробензол, изопрен, сероводород, цианистый водород и другие вещества. Содержащая твердые частицы фаза табачного дыма включает в основном никотин, воду и смолу – табачный деготь. В состав смолы входят полициклические ароматические углеводороды, вызывающие рак, в том числе нитрозоамины, ароматические амины, изопреноид, пирен, бенз(а)пирен, антрацен, хризен, флюорантен и др. Также смола содержит простые и сложные фенолы, крезолы, нафтолы, нафталены и др. В этой же фазе содержатся кремний, кальций, титан, стронций, таллий, полоний. Таким образом, помимо веществ газовой фазы и специфических компонентов в состав табачного дыма входят ионы многих металлов и радиоактивные соединения калия, свинца, полония, стронция и прочее.

К настоящему времени выявлено, что табачные изделия содержат около 4000 химических соединений, а табачный дым – около 5000 химических соединений, из которых примерно 60 вызывают рак и около 2/3 наносят разрушающий вред нашему организму.

Из выше изложенного следует, что исследование минеральной и органической составляющей табачных изделий является актуальным и необходимым при поиске путей детоксикации ядовитых компонентов, содержащихся в табаке.

Наше исследование посвящено изучению распределения ионов ртути и других тяжелых металлов в табачных изделиях. Определение ртути в табачных изделиях проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Данный метод основан на атомизации содержащейся в пробе ртути. В процессе термодеструкции пробы при контролируемой температуре, переносе ее потоком газа-носителя в нагреваемую аналитическую кювету анализатора и измерении атомного поглощения при резонансной длине волны 253,7 нм с коррекцией неселективного поглощения на основе эффекта Зеемана. Массовую долю ртути в пробе определяют по сравнению с образцом с точно известным содержанием металла.

В таблицах 1-3 представлены результаты первого этапа проведенного исследования.

Таблица 1

Содержание ртути в табачных изделиях различных марок

Торговая марка табачного изделия	Содержание ртути мг/кг	
	Фильтр выкуренной сигареты	Фильтр неиспользованной сигареты
LM	0,0613	0,0029
LD	0,1439	0,0068
Bond	0,2189	0,0026

Таблица 2

Содержание ртути в табаке изделий различных марок

Торговая марка табачного изделия	Содержание ртути, мг/кг
LM	1,69
LD	2,22
Bond	2,04

Таблица 3

Содержание золы в фильтрах табачных изделиях различных марок

Торговая марка табачного изделия	Зольность фильтра, %	
	Фильтр выкуренной сигареты	Фильтр неиспользованной сигареты
LM	0,74	0,63
LD	0,63	0,45
Bond	0,67	0,36

Анализ результатов проведенного исследования показал, что табачные изделия различных марок имеют разное содержание ртути. Фильтры упомянутых в исследовании марок сигарет различаются по адсорбирующей способности относительно ртути.

Фильтр сигареты LM адсорбирует до 15,8%, фильтр сигареты LD - до 28,2%, а фильтр сигареты Bond - до 46,7% от общего содержания ртути в табаке. Данные актуальны при условии, что только 23% дыма поглощаются человеком при курении, остальное - уходит в среду. Отсюда логично утверждать, что нахождение рядом с курящим человеком представляет еще больший риск, поскольку порядка 50-60% ртути (в зависимости от марки табачных изделий) попадает в окружающую среду в виде паров.

Анализ вышеизложенного позволяет утверждать, что позиция государства в контексте рассматриваемой проблемы должна заключаться не только в ведении законов относительно запрета курения в общественных местах, но и в работе с табачными компаниями относительно поиска средств и методов понижения содержания вредных веществ в табачных изделиях. В контексте рассматриваемой проблемы, перспективным видится нам исследование по синтезу веществ,

обладающих высокими адсорбционными свойствами и способностью к детоксикации тяжелых металлов и других вредных соединений.

Библиографический список

1. Матвейко Н.П. Определение содержания тяжелых металлов в табаке сигарет и продуктах его сгорания / Н.П. Матвейко, А.М. Брайкова, В.В. Садовский // Вестник БГЭУ, 2014. - Белгород. - Вып. 3 - С. 65-70.

2. Паранина, Г.В. Определение содержания ртути в табаке и табачном дыме методом атомно-абсорбционной спектроскопии / Г.В. Паранина, А.П. Пашинкин, В.В. Рыжов, А.А. Мухутдинов // Вестник Казан. технол. ун-та; Казань: Изд-во Казан. технол. ун-та, 2005. – Ч. 2. - № 2. - С. 39-44.

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФА ПРИРОДНЫМИ И СИНТЕТИЧЕСКИМИ РЕГУЛЯТОРАМИ РОСТА РАСТЕНИЙ И СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕННЫХ МОДИФИКАНТОВ

А.Ю. Швыкин, К.Б. Чилачава, Ю.М. Атрощенко,
Э.Д. Данелян, Д.О. Гордиенко, П.А. Чвыков

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, reaktiv@tspu.tula.ru

Гуминовые кислоты (ГК), являются естественным продуктом биоразложения растительных и животных остатков при почво-, торфо- и углеобразовании. В виде растворимых в воде натриевых, калиевых и аммонийных солей (гуматов) в настоящее время они хорошо известны в качестве природных стимуляторов роста растений и повышения устойчивости растений к неблагоприятным факторам (адаптогенов). Гуматы также эффективно улучшают всхожесть семян, увеличивают массу корней и их разветвленность, снижают заболеваемость растений, увеличивают приживаемость рассады и саженцев и способствуют завязыванию плодов.

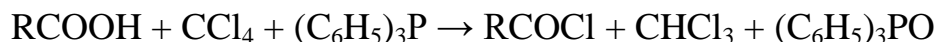
С другой стороны, ныне хорошо изучены природные и синтетические фитогормоны, которые в уже ничтожных концентрациях существенно влияют на рост и развитие растений. Одними из наиболее известных фитогормонов являются ауксины и гиббереллины. Ауксины стимулируют рост как побегов, так и основных и придаточных корней растений, положительно влияют на развитие растительной клетки в фазах растяжения, стимулируют рост клеток камбия, обуславливают взаимодействие отдельных органов растений, регулируют их коррелятивный рост и дифференцируют растительные клетки.

Гиббереллины осуществляют контроль прорастания семян, пролиферацию клеток междоузлий и их рост растяжением, обуславливая тем самым рост стебля в длину. Они способствуют также переходу растений к цветению и развитию органов цветка.

В связи с вышесказанным существенный интерес представляют исследования ГК, посвященные их химической модификации природными и синтетическими фитогормонами, позволяющие получить препараты с целенаправленно измененной или усиленной биологической активностью.

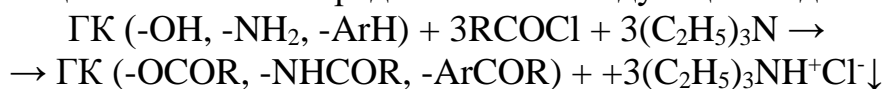
Настоящая работа посвящена химической модификации торфяных ГК путем введения в их структуру фрагментов природных и синтетических фитогормонов: 3-индолилмасляной кислоты, α -нафтилуксусной кислоты, *p*-толилуксусной кислоты и дипропионилгиббереллиновой кислоты с последующим сравнительным изучением биологической активности полученных модификантов и, в качестве контроля, исходных ГК на культурах высших растений.

Как видно из вышесказанного, все модифицирующие агенты представляют собой карбоновые кислоты. Поэтому вполне логично, что для химической модификации исходных ГК были предварительно получены хлорангидриды всех вышеперечисленных фитогормонов. Поскольку 3-индолилмасляная и дипропионилгиббереллиновая кислоты ацидофобны, получение их хлорангидридов, а также хлорангидридов двух других фитогормонов проводилось в мягких условиях, исключающих появление в реакционной массе свободного HCl согласно обобщенному уравнению:



где R-соответствующий декарбоксилированный фрагмент модифицирующего агента.

Затем проводилась обработка растворами RCOCl в безводном ТГФ исходных ГК в присутствии триэтиламина в качестве акцептора выделяющегося при ацилировании HCl. Соответствующее обобщенное уравнение реакции может быть представлено в следующем виде:



Таким образом, в ходе данной модификации с хлорангидридами RCOCl предположительно реагируют спиртовые (возможно, также фенольные и карбоксильные группы; последние – с образованием соответствующих смешанных ангидридов RCOOH и ГК) и аминогруппы исходных ГК с образованием соответствующих сложных эфиров и амидов RCOOH. Кроме того, вероятным реакционным субстратом для хлорангидридов RCOCl могут быть также стерически доступные арильные фрагменты макромолекул ГК, которые, реагируя с RCOCl по механизму

ароматического электрофильного замещения S_E по типу реакции Фриделя-Крафтса, превращаются в соответствующие арилкетонные фрагменты.

В настоящее время все полученные модификанты исходных ГК изучаются методами элементного анализа и ИК-спектроскопии, а также проходят тестирование на предмет их биологической активности по отношению к высшим растениям.

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФА РЕАКЦИЯМИ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛУЧЕННЫХ МОДИФИКАНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Ю. Швыкин, К.Б. Чилачава, Ю.М. Атрощенко, Э.Д. Данелян

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, reaktiv@tspu.tula.ru

Благодаря своей уникальной способности к связыванию тяжелых металлов и радионуклидов, гуминовые кислоты (ГК), выделенные из различных каустобиолитов, прежде всего, из торфов и бурых углей, могут быть успешно использованы для решения целого ряда экологических проблем. В связи с этим в последние годы все больше возрастает интерес к процессам комплексообразования ГК с различными экотоксикантами. Так, известно, что даже при наличии высоких концентраций тяжелых металлов присутствие уже незначительных количеств ГК почти полностью ингибирует их токсическое действие на микроорганизмы и растения. Аналогичное действие ГК оказывают и на пестициды, переводя их в неактивные формы, со временем распадающиеся с образованием нетоксичных соединений. Таким образом, благодаря высокой протекторной активности по отношению к вышперечисленным загрязнителям и экотоксикантам, ГК могут с успехом использоваться для очистки грунтовых вод и почв при загрязнении их тяжелыми металлами, радионуклидами и пестицидами. В связи с этим существенный интерес представляют исследования, посвященные химической модификации ГК, позволяющие увеличить их комплексообразующую способность по отношению к катионам тяжелых металлов.

Основными функциональными группами, ответственными за комплексообразующую способность ГК являются кислородсодержащие группы: карбоксильные, фенольные, спиртовые, карбонильные и хиноидные. Поэтому одним из возможных путей увеличения сорбционной способности ГК является их оксиметилирование, приводящее к увеличению в составе ГК содержания гидроксиметильных групп.

В нашем случае эта модификация была выполнена двумя альтернативными методами: 1) прямым оксиметилированием исходных ГК действием на них параформа при нагревании в щелочной среде; 2) косвенным оксиметилированием исходных ГК через стадию их предварительного пропионилирования, хлорметилирования пропионилированных ГК (ПГК) с последующим гидролизом оксипропионильных групп и нуклеофильной заменой хлора в полученных хлорметилированных ПГК (ХМПГК) на гидроксильные группы действием на них водного раствора щелочи при нагревании.

Препараты оксиметилированных ГК (ОМГК-1 и ОМГК-2) были затем изучены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Согласно полученным данным, в ИК-спектрах ОМГК-1,2 по сравнению с исходными ГК наблюдается увеличение интенсивности широкой полосы поглощения при $3650-3000\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям ОН-групп карбоновых кислот и спиртов, ассоциированных водородной связью. Особенно сильно увеличение интенсивности данной полосы выражено для ОМГК-2. Из-за уширения данной полосы поглощения, имеет место ее наложение на полосы валентных колебаний ароматических С-Н-связей при $3100-3000\text{ см}^{-1}$ и полосы симметричных и ассиметричных валентных колебаний С-Н-связей метильных и метиленовых групп при $2972, 2962, 2925$ и 2853 см^{-1} . При этом, по сравнению с исходными ГК, наблюдается увеличение интенсивности поглощения полосы при $\sim 2925\text{ см}^{-1}$ как для ОМГК-1, так и, особенно, для ОМГК-2, что отвечает увеличению содержания метиленовых групп в модифицированных образцах по сравнению с исходными ГК. Кроме того, для ОМГК-1,2 (особенно для ОМГК-2) по сравнению с исходными ГК наблюдается также выраженное увеличение интенсивности полос при $\sim 1384\text{ см}^{-1}$ и 1074 см^{-1} , соответствующих плоским деформационным колебаниям ассоциированных водородной связью О-Н групп и валентным колебаниям С-О связей гидроксильных групп первичных спиртов.

Данные ИК-спектроскопии подтверждаются результатами элементного анализа, согласно которым для полученных образцов ОМГК особенно для ОМГК-2, наблюдается некоторое уменьшение содержаний углерода и азота при одновременном увеличении содержаний водорода и кислорода. Для ОМГК-1 эти изменения элементного состава выражены в меньшей степени, нежели для ОМГК-2, что также подтверждает данные ИК-спектроскопии. Все вышесказанное свидетельствует об увеличении содержания гидроксиметильных групп в составе макромолекул ГК при проведении их оксиметилирования как по первому, так и, особенно, по второму предложенному методу. Согласно полученным данным, наибольшая степень оксиметилирования ГПС наблюдается в случае ОМГК-2.

С полученными образцами ОМГК 1 и 2, а также, для сравнения, с исходными ГК были проведены испытания их комплексообразующей способности по отношению к катионам тяжелых металлов. Для этого навески 0.1 г исходных ГК, ОМГК-1 и ОМГК-2 в течение 1 ч перемешивались с помощью магнитной мешалки в колбе Эрленмейера на 50 мл с 8 мл ~ 0.001 М растворов CuSO_4 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Затем осадки исходных ГК и ОМГК-1,2 отфильтровывались под вакуумом на фильтре Шотта №4, а фильтраты, а также исходные растворы вышеперечисленных солей исследовались методом атомно-адсорбционной спектроскопии. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Катионы	Концентрации катионов в исходных растворах и фильтратах после обработки исходными и оксиметилированными образцами ГК, мг/л			
	Исходные растворы	Фильтрат после исходных ГК	Фильтрат после ОМГК-1	Фильтрат после ОМГК-2
Pb^{2+}	213,3	12,4	6,4	2,0
Cu^{2+}	10,1	6,8	5,5	3,4

Согласно данным табл. 1, исходные ГК наиболее сильно сорбируют катионы Pb^{2+} . После обработки их концентрация снижается в 17 раз. По отношению к катиону Cu^{2+} исходные ГК имеют меньшую сорбционную способность и снижают ее концентрацию в 1,5 раза. В то же время ОМГК, особенно ОМГК-2, обладают гораздо большей сорбционной способностью. Так, после обработки ОМГК-1 концентрация Pb^{2+} снижается в 33 раза, а для ОМГК-2 - в 107 раз; концентрация Cu^{2+} , соответственно, в 1,8 и 3 раза. Данные результаты свидетельствуют о том, что введение гидроксиметильных групп в структуру исходных ГК существенно повышает их комплексообразующую способность по отношению к катионам тяжелых металлов. Особенно это заметно для образца ОМГК-2, что наряду с данными ИК-спектроскопии и элементного анализа также свидетельствует о большем содержании гидроксиметильных групп в составе данного препарата по сравнению с ОМГК-1. Как видно из полученных данных, сорбционная способность ОМГК-2 больше, чем для ОМГК-1 в 1.5 – 3 раза.

Таким образом, полученные результаты показывают, что для синтеза ОМГК, отличающихся наибольшей сорбционной способностью по отношению к катионам тяжелых металлов лучше осуществлять их получение не прямым, а косвенным путем через предварительные стадии пропионилирования исходных ГК и хлорометилирования ПГК с последующим гидролизом ХМПГК до ОМГК-2.

Вследствие значительного увеличения сорбционной способности ОМГК, по сравнению с исходными ГК, можно рекомендовать данный

метод химической модификации ГК для получения препаратов, характеризующихся высокой сорбционной способностью по отношению к катионам тяжелых металлов. Подобные препараты, модифицированные гидроксиметильными группами, могут быть использованы для извлечения ценных металлов (РЗЭ, платиноиды и др.) из различных растворов, получаемых при технологической переработке руд, зол ископаемых топлив и породотвальных масс, промышленных сточных вод и т.д., а также как имеющие экологическое и фармакологическое применение эффективные детоксиканты.

СЕКЦИЯ 5. МОДЕЛИРОВАНИЕ В ФИЗИКЕ

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИ ИЗМЕРЕНИЯХ ПЕРЕХОДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СВЕРХПРОВОДНИКОВ

М.С. Астров, М.А. Черногоубовский, И.Ю. Родин, Е.Р. Запретилина

АО "НИИЭФА им. Д.В. Ефремова", г. Санкт-Петербург, Россия,
 astrov@sintez.niiefa.spb.su, chernogu@yahoo.com

Фазовый переход "сверхпроводник - не сверхпроводник" при нестационарном возбуждении может быть описан с помощью нелинейных дифференциальных уравнений, выбор которых определяется поставленной задачей. В общем случае образец можно рассматривать как нелинейный четырехполюсник, преобразующий входные сигналы (I, V) в выходные (V, T , переизлученное поле B^*). Если частота изменяющегося тока невелика (Гц – кГц), имеет место нелинейное преобразование *Ток-Напряжение*, что соответствует процедуре измерения критических характеристик сверхпроводящего (СП) образца. Основным исследуемым уравнением при этом будет уравнение теплового баланса.

Температура является важнейшим параметром как при определении СП свойств материалов, так и для контроля работы СП приборов. В то же время, прямое измерение "действующей" температуры во многих случаях представляется непростой задачей вследствие возмущений, вносимых температурным датчиком в тонкие СП пленки, равно как и инерционностью самих датчиков. Уравнение баланса энергии [2] при погружном охлаждении в пренебрежении радиационных потерь определяет временную зависимость распределения температуры T при токе $I(t)$, протекающем по тонкому плоскому сверхпроводнику (типично для ВТСП) сечением S с периметром охлаждения p , как

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} - \frac{hp}{S}(T - T_0) + \frac{EI(t)}{S},$$

где ρ , c , k и h – плотность, удельная теплоемкость, теплопроводность и коэффициент теплоотдачи; T_0 – температура хладагента; E – напряженность электрического поля. Для короткого образца зависимость упрощается

$$\frac{dT(t)}{dt} = -K \cdot (T(t) - T_0) + \frac{U(t) \cdot I(t)}{b}$$

вследствие слабой вариации E и T по координате на длине l . Решение уравнения при известных $K=hp/(S\rho c)$; $b=Sl\rho c$ и измеренных $U(t)$, $I(t)$

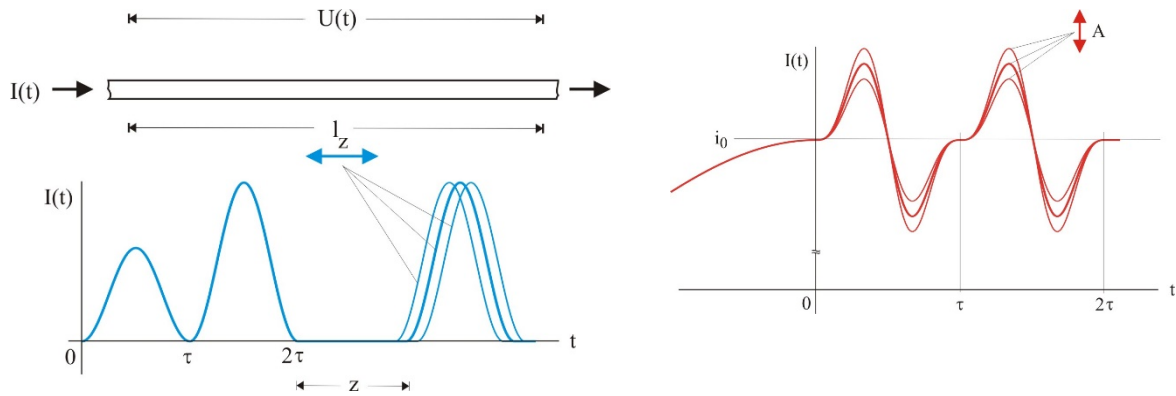


Рис. 1. Диаграмма изменения тока при измерении переходных ВАХ СП образцов при варьировании времени задержки z в режиме захлаживания либо амплитуды A в режиме малого возбуждающего сигнала

определяет $T(t)$, а сами измеренные величины формируют ВАХ. Коэффициент теплоотдачи зависит как от температуры, так и от многих не включенных в рассмотрение параметров, что ведет к нескольким порядкам вариации измеряемой величины [3], [4], поэтому K должна рассматриваться неизвестной в строгом смысле, в отличие от хорошо определенных b (для температур выше водородного уровня) и T_0 . Тем не менее, применение специальной формы возбуждающего тока $I(t)$ позволяет измерять фактические значения K , что определяет температуру T .

Режим захлаживания. Заметим, что $1/K$ есть постоянная времени захлаживания образца; тогда простейший синтезируемый сигнал (рис.1) может состоять из двух последовательных однополярных импульсов $S_1(t')$; $S_2(t')$ длительностью τ каждый, с гладкими фронтами, и еще одного такого же импульса $S_2(t')$, задержанного на время z : $I(t)=S_1(t)$ при $0 \leq t < \tau$, $I(t)=S_2(t-\tau)$ при $\tau \leq t < 2\tau$, $I(t)=0$ при $2\tau \leq t < 2\tau+z$, $I(t)=S_2(t-(2\tau+z))$ при $2\tau+z \leq t < 3\tau+z$. Задержка последнего импульса выбирается в обеспечение равенства температур $T(\tau) = T(2\tau+z)$, что эквивалентно условию для напряжений

$$U(t) \Big|_{t \in [\tau; 2\tau]} = U(t) \Big|_{t \in [2\tau+z; 3\tau+z]}.$$

Величина K определяется из условия

$$e^{Kz} - e^{-K\tau} = \int_{\tau}^{2\tau} I(t)U(t)e^{Kt} dt \Big/ \int_0^{\tau} I(t)U(t)e^{Kt} dt.$$

Это решение единственно, т.к. правая часть зависит от K существенно слабее, чем левая. Таким образом, моделирование дает способ определить K как решение интегрального уравнения и T согласно уравнению теплового баланса. Метод предполагает слабую температурную зависимость K , поэтому применим для малых амплитуд импульсов $S_1(t)$; $S_2(t)$ при работе только вблизи T_0 .

Режим малого сигнала. Для ограничения изменения температуры начальное возбуждение производится с выходом в стационарный режим

при $I(t)=i_0$; $U(t)=u_0$; $T(t)=T_s$; начиная с момента $t=0$ на ток (рис.1) накладываются два дополнительных одинаковых импульса $i_v(t')$; $i_v(t')$, ($t' \in [0; \tau] \Leftrightarrow i_v(t') \neq 0$), амплитуды этих гладких двуполярных импульсов варьируются с целью выполнения условия для напряжений,

$$U(t)|_{t \in [0; \tau]} = U(t)|_{t \in [\tau; 2\tau]}, (*)$$

что эквивалентно равенству $T(0)=T(\tau)$; тогда для сигналов $I_r(t)=i_v(t)/i_0$, $V(t)=(U(t)-u_0)/u_0$ условие нулевой корреляции для определения K будет

$$\int_0^\tau e^{Kt} \cdot (I_r(t) + V(t) + I_r(t)V(t)) dt = 0.$$

Ему удовлетворяет форма тока $I_{rLIN}(t) = -2M(t) \int_0^\tau e^{Kt} M(t) dt \left(\int_0^\tau e^{Kt} M^2(t) dt \right)^{-1}$.

В случае нормального проводника при произвольной зависимости $M(t)$ величина $I_{rLIN}(t) \ll 1$ приводит к малым изменениям температуры. Моделирование показывает, что малые значения $I_r(t)$, приводящие к малым изменениям температуры, имеют место и для нелинейного случая сверхпроводников.

Моделирование. Известный вид аппроксимации ВАХ сверхпроводника $U(t) \propto (I(t)/I_c)^n$ применим для анализа $I(t)$ вблизи критического тока I_c ; уравнение теплового баланса для случая малосигнального возбуждения имеет вид

$$\frac{df(x)}{dx} = -K_r f(x) + K_r (1 + I_r(x))^{n+1} \left(\frac{1 - \gamma}{1 - \gamma f(x)} \right)^n,$$

где введено нормированное времени $x = t/\tau$, $\gamma = (T_s - T_0)/(T_c - T_0)$, $K_r = K\tau$, для критического тока применена линейная форма $I_c = I_{c0} \cdot (T_c - T(t))/(T_c - T_0)$ с критической температурой T_c и обозначением $I_{c0} = I_c|_{T=T_0}$, а также использована нормированная температурная функция $f(x) = (T(x) - T_0)/(T_s - T_0)$, $f(0) = 1$. Решение для сигнала тока в виде $I_r(x) = A \cdot (1 - \cos(2\pi x)) \sin(2\pi x)$ при $n=30$, $\gamma=1/4$ показано на рис. 2: слева – при $A = A_0 \cong -0,0142$, что точно соответствует критерию (*), справа – при $\pm 10\%$ отклонении от амплитуды A_0 . Во всех случаях относительная вариация температуры не превышает 1,8%, поэтому K можно считать постоянной, и решение точным.

При измерениях критерий (*) может быть определен (см. рис.3) по нулевой корреляции разности напряжений (Dc) или по энергии (Dq). На рисунке также приведены относительная ошибка (Er_K) величины K и верхняя граница среднеквадратичной ошибки (Er_T) определяемой температуры $T_c(x)$, вызванные неточностью настройки. Точность определения температуры высока, так как ошибка в K компенсируется неточностью в A . Измерения требуют синтеза $i_v(t)$ с точностью $\sim 10^{-2}$, при стабильности i_0

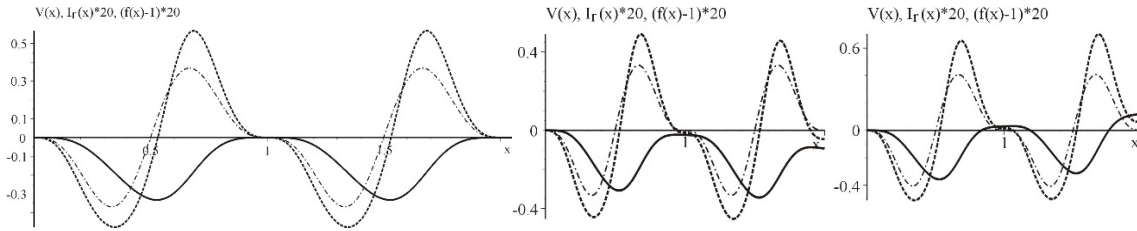
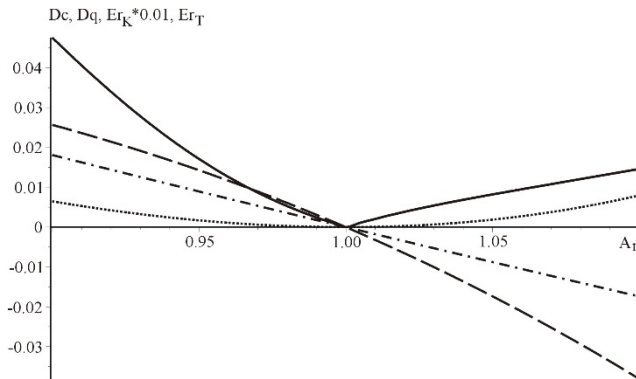


Рис. 2. Зависимость тока $I_T(x)$ (штрих-пунктир), напряжения $V(x)$ (пунктир), функции температуры $f(x)$ (сплошная линия) от нормированного времени x (приведены диаграммы слева направо для $A=A_0$, $A=0,9A_0$ и $A=1,1A_0$)



$$Dq = \int_0^1 (V(x) - V(x+1))^2 dx \bigg/ \int_0^1 (V(x))^2 dx,$$

$$Dc = \int_0^1 (V(x) - V(x+1))V(x) dx \bigg/ \int_0^1 (V(x))^2 dx,$$

$$Er_T = \sqrt{\int_0^1 (T(x) - T_e(x))^2 dx \bigg/ \int_0^1 (T(x))^2 dx}.$$

Рис. 3. Зависимости корреляция разности напряжений (Dc) (штриховая), энергия разности (Dq) (пунктир), ошибки в коэффициенте теплоотдачи (Er_K) (штрих-пунктир), ошибки в температуре (Er_T) (сплошная линия) от нормированной амплитуды $A_T = A/A_0$

на уровне $\sim 10^{-4}$. Чувствительность может быть улучшена при удлинении сигнала (использование ≥ 2 реплик), тогда равенство первого и последнего напряжений в последовательности служит критерием настройки вместо (*).

Возможное применение. Проведенное моделирование позволяет исключить измерение температуры за счет возбуждения сверхпроводника сигналом специальной формы, существенным является определение моментов равенства температуры по одинаковым откликам напряжения на возбуждение одинаковым током. Методика состоит в варьировании времени задержки повторяемого фрагмента импульса возбуждения, или варьировании амплитуды малой добавки к стационарному току. Точность измерений $\sim 10^{-2}$ достижима при точном синтезе сигнала. Измерения переходных ВАХ по предложенной методике могут стать альтернативой длительного цикла экспериментов по измерению статических ВАХ и ВТХ сверхпроводников. Метод особо привлекателен при разработке ВТСП приборов, работающих в широком динамическом диапазоне, например, ограничителей тока, а также при проектировании квенч-детекторов СП магнитов на основе добавки малого зондирующего тока к рабочему. Знак корреляции разности напряжений указывает на наличие/отсутствие запаса стабильности при использовании единичного тестового сигнала (без

точной настройки), реальный запас по температуре может быть определен при точной настройке, но требуется дополнительный анализ восстановления СП состояния при таких испытаниях.

Библиографический список

1. M.N. Wilson. Stabilization, protection and current density: some general observations and speculations, *Cryogenics* 31, 1991, pp. 499-505.

2. S. Kozak, T. Janowski, B. Kondratowicz-Kucewicz at al. Experimental and Numerical Analysis of Energy Losses in Resistive SFCL, *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, vol. 15, iss. 2, June 2005, pp. 2098-2101.

3. F. Roy, B. Dutoit, F. Grilli, F. Sirois. Magneto-Thermal Modeling of Second- Generation HTS for Resistive Fault Current Limiter Design Purposes, *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, vol. 18, No. 1, March 2008, pp. 29-35.

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ АВТОКОЛЕБАНИЙ НА ПРИМЕРЕ УРАВНЕНИЯ ВАН ДЕР ПОЛЯ

Ю.В. Бобылев, В.В. Борисов, В.А. Панин, Р.В. Романов

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, physics@tspu.tula.ru

Системы, в которых происходят автоколебания, являются принципиально нелинейными и неконсервативными [1]. Математически это выражается в том, что процессы, происходящие в таких системах, описываются нелинейными дифференциальными уравнениями, изучение которых в рамках общих курсов высшей математики в педвузе не предусмотрено. Данное обстоятельство существенно осложняет изучение автоколебаний на основе их строгого теоретического анализа. Тем не менее, достаточно целостное представление об этом очень интересном виде колебательных процессов, причем не только на качественном уровне, но и с некоторыми элементами теории, у студентов педвузов также можно сформировать, используя компьютерное моделирование.

Прежде всего, нужно отметить, что за неимением необходимого количества часов, в лучшем случае рассмотрение автоколебаний в курсах общей и теоретической физики сводится лишь к весьма краткому знакомству студентов с основными определениями и механизмами установления автоколебаний в наиболее простых системах [2-4].

Разумеется, для более четкого и полного (для уровня педвуза) формирования представлений об автоколебательных процессах, необходимо не просто знать их определения, механизмы формирования и посмотреть на результаты моделирования данных процессов, выполненные

кем-то, а самим поработать с соответствующими уравнениями, почувствовать, как формируются их стационарные решения в зависимости от параметров задачи. Все это осуществляется при изучении студентами дисциплины "Компьютерный эксперимент в физике" в рамках лабораторных работ по моделированию различных физических процессов.

При выполнении данных работ проводится численное интегрирование нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих различные колебательные процессы, строятся графики их решений, определяются характеристики установившихся автоколебаний и проводится их сравнение с результатами, получаемыми с помощью приближенных аналитических методов решения нелинейных дифференциальных уравнений.

Одним из наиболее известных уравнений, описывающих автоколебания является уравнение Ван дер Поля (В. Van der Pol) [5, 6]

$$\ddot{x} - \varepsilon(1 - x^2)\dot{x} + x = 0, \quad (1)$$

где $\varepsilon = \text{const}$. Этим уравнением описываются, в частности, автоколебания, происходящие в колебательном контуре, включенном в цепь сетки, если анодно–сеточная характеристика лампы аппроксимируется полиномом третьей степени. Данное уравнение содержит всего один параметр и поэтому его как качественный, так и количественный анализ наиболее удобен и нагляден. Действительно, из (1) видно, что второе слагаемое будет оказывать дестабилизирующее действие, и колебания будут возрастать пока выполняется неравенство $x^2 < 1$. Если же данное неравенство нарушится, то коэффициент при \dot{x} станет положительным и второе слагаемое в левой части (1) будет оказывать уже стабилизирующее влияние. Поскольку при дальнейшем возрастании колебаний это стабилизирующее действие будет увеличиваться, то движение системы станет приближаться к стационарному режиму, которому соответствует взаимная компенсация дестабилизирующего и стабилизирующего влияний.

Данные выводы подтверждаются результатами численного интегрирования уравнения (1), представленными на рис. 1 для случая $\varepsilon = 0,1$. На рис. 1а и рис. 1б приведен график зависимости от времени амплитуды колебаний для двух начальных значений: $x_{01} = 0,5$; $\dot{x}_{01} = 0$ (рис. 1а) и $x_{02} = 4$; $\dot{x}_{02} = 0$ (рис. 1б). На рис. 1в эти два случая иллюстрируются на фазовой плоскости.

Из рис. 1в видно, что фазовые кривые, соответствующие движениям, возникающим после малых начальных возмущений (синяя линия) и движению, начинающемуся после значительных возмущений (красная линия) неограниченно приближаются к некоторой кривой, которая и описывает стационарный режим автоколебаний. Данная кривая является

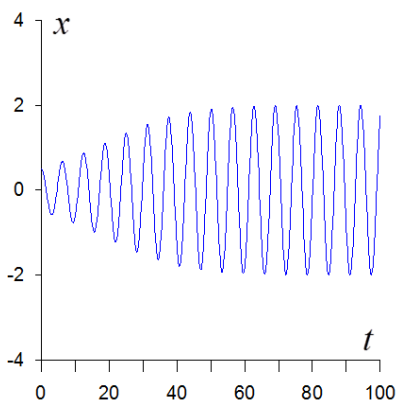


Рис. 1а

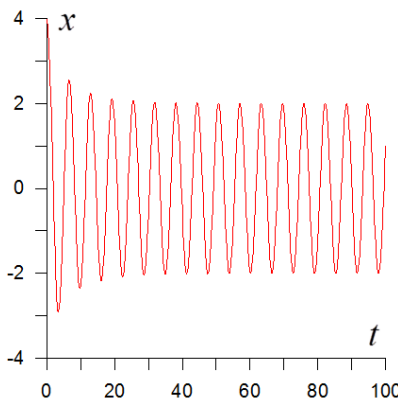


Рис. 1б

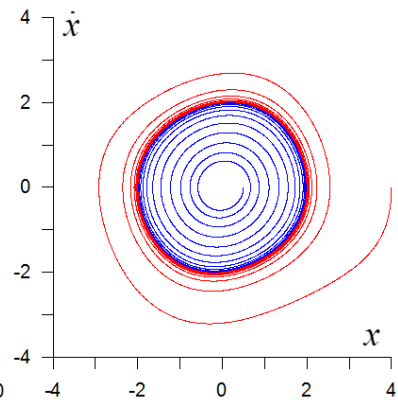


Рис. 1в

устойчивым предельным циклом. Из этих рисунков видно, что амплитуда стационарного режима будет равна 2. Это же значение получается при приближенном решении уравнения (1) методом медленно меняющихся амплитуд (метод Ван дер Поля) [7]. С основными идеями этого метода и с его применением к уравнению Ван дер Поля, студентам предлагается ознакомиться при подготовке к данной лабораторной работе, используя при этом соответствующую литературу.

Из рис.1 также видно, что выход на стационарный режим, или, соответственно, приближение фазовых траекторий к предельному циклу изнутри гораздо более медленное, чем снаружи. В связи с этим нужно отметить, что данный реальный расчет заметно отличается от рисунков, приводимых в большинстве учебников, для иллюстрации описываемого процесса, на которых все изображается весьма симметрично относительно предельного цикла. Ясно, что такие рисунки, верно показывая механизм формирования стационарных колебаний в системе, тем не менее, до конца правильного и полного представления об этом процессе не дают, хотя при современном уровне развития вычислительной техники это было бы сделать достаточно просто.

В приведенном расчете параметр $\varepsilon = 0,1$ был мал, следствием чего явилось близость колебаний по своей форме к гармоническим, а фазовых траекторий к окружностям. Подобные автоколебательные системы принято называть системами томсоновского типа [6]. С увеличением параметра ε как динамика процесса установления колебаний, так и характер самих автоколебаний, существенно изменяются. Так, для другого предельного случая больших ε ($\varepsilon = 10$) результаты интегрирования уравнения (1) при тех же начальных условиях представлены на рис. 2.

Из этих рисунков видно, что стационарные колебания устанавливаются за долю периода и имеют ярко выраженный разрывный характер, что в свою очередь, отражается и на форме предельного цикла.

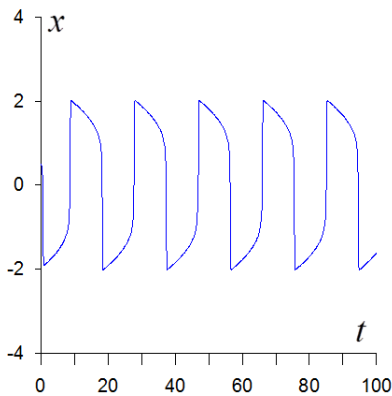


Рис. 2а

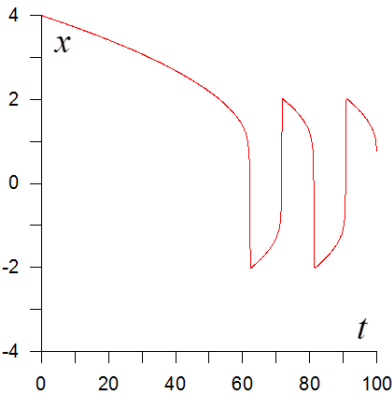


Рис. 2б

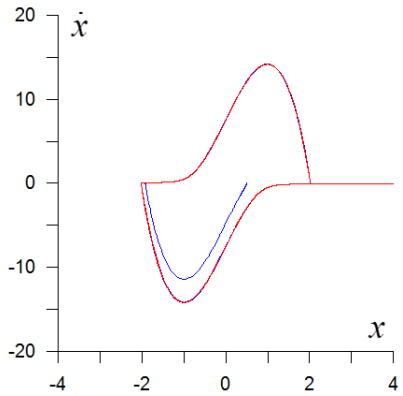


Рис. 2в

Подобные автоколебательные системы принято называть релаксационными [5].

Как мы видели, в данном примере возрастание колебаний в системе будет происходить при сколь угодно малых начальных возмущениях состояния равновесия (состояния покоя $x_0 = 0, \dot{x}_0 = 0$). Такие случаи называются случаями мягкого самовозбуждения [6]. Пример системы с жестким самовозбуждением, когда возрастающие колебания возникают в системе лишь после достаточно больших начальных возмущений, можно получить, если положить $\varepsilon = -0,05$. В этом случае у системы также существует предельный цикл, однако он неустойчив, так как все окрестные фазовые траектории удаляются от него — либо внутрь (синяя линия), к началу координат, либо наружу (красная линия) в зависимости от расположения начальной изображающей точки — рис. 3. Начальные условия при интегрировании (1) выбирались следующими: $x_{01} = 1,9; \dot{x}_{01} = 0$ (рис. 3а) и $x_{02} = 2,1; \dot{x}_{02} = 0$ (рис. 3б).

Поскольку удаление от предельного цикла внутренней фазовой траектории на рис. 3в происходит гораздо медленнее, чем удаление от цикла внешней фазовой траектории, то, в отличие от рис. 1в данный рисунок гораздо менее нагляден. Однако если его рассматривать

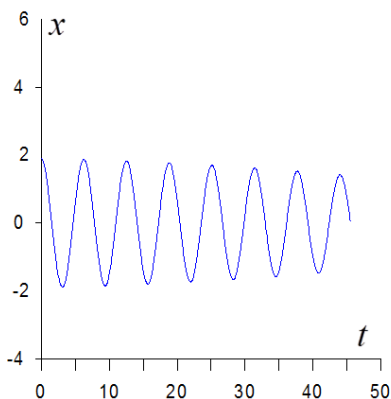


Рис. 3а

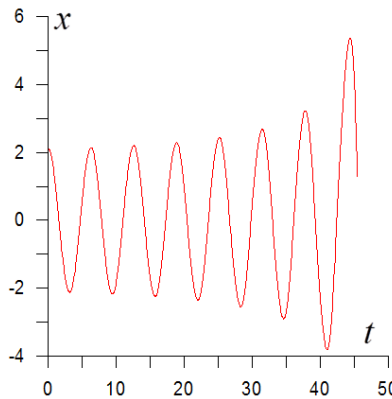


Рис. 3б

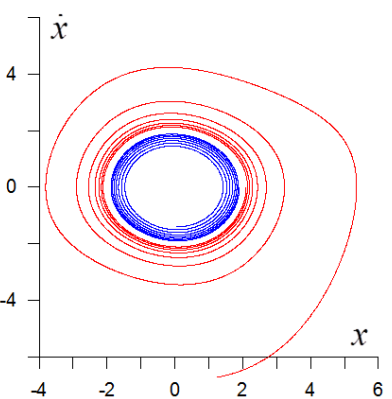


Рис. 3в

совместно с рис. 3а, то характер поведения внутренней фазовой траектории становится очевидным.

Таким образом, в рассматриваемой системе если начальное возмущение $x_0 < 2$, то со временем колебания, хоть и достаточно медленно, но будут затухать, если же $x_0 > 2$, то колебания со временем будут нарастать, причем весьма интенсивно.

Помимо уравнения Ван дер Поля, в лабораторном практикуме подробно исследуется также не менее известное дифференциальное уравнение Рэля. Кроме изучения свойств данных уравнений, студентам предлагается в процессе выполнения лабораторных работ решить ряд задач по теоретической механике на автоколебания. Для аналитического решения этих задач необходимо использовать один из методов приближенного решения нелинейных дифференциальных уравнений, нужные сведения о которых приводятся в теоретической части работы. Полученный результат студент должен проверить соответствующим численным расчетом.

Библиографический список

1. В.А. Алешкевич, Л.Г. Деденко, В.А. Караваев Колебания и волны. Лекции. Издательство Физического факультета МГУ, 2001.

2. Бобылев Ю.В., Романов Р.В., Об изучении автоколебаний в курсе общей физики в педвузе // Информационно-коммуникационные технологии преподавателя физики и преподавателя технологии: сборник материалов восьмой Всероссийской научно-практической конференции: / отв. ред. А.А. Богуславский. – Коломна: Московский государственный областной социально-гуманитарный институт, 2015. – С. 17-21.

3. Бобылев Ю.В., Романов Р.В., Моделирование автоколебательных процессов в системах с одной степенью свободы // Проблемы учебного физического эксперимента: Сборник научных трудов. Материалы XX Всероссийской научно-практической конференции "Учебный физический эксперимент. Актуальные проблемы. Современные решения: Выпуск 25. М.: ИСМО РАО, 2015, С. 99.

4. Бобылев Ю.В., Романов Р.В. Моделирование автоколебательных процессов в системах с одной степенью свободы. Учебная физика, научно-практический журнал, РАО, 2015, №4, С. 48-51.

5. Пановко Я.Г. Введение в теорию механических колебаний. М.: Наука, 1991.

6. Мигулин В.В., Медведев В.И., Мустель Е.Р., Парыгин В.Н. Основы теории колебаний. М.: Наука, 1978.

7. Стрелков С.П. Введение в теорию колебаний. М.: Наука, 1964.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Ю.В. Бобылев, А.И. Грибков, И.А. Комогорова, Р.В. Романов

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, physics@tspu.tula.ru

Вычислительная физика все шире используется в деятельности преподавателя и ученого, являясь не только связующим звеном между теоретической и экспериментальной физикой, но и оформляясь в отдельное направление.

Использование современных вполне мощных персональных компьютеров позволяет решить определенные задачи за минуты, тогда как ранее на это уходили часы и дни даже на вычислительных комплексах типа ЕС ЭВМ.

Компьютерное моделирование физических процессов возможно по следующим направлениям, каждое из которых имеет свое назначение и область применения.

Во-первых, это авторские программы, написанные на одном из языков программирования для получения решения того или иного уравнения с целью выдачи табулированного результата, который затем можно представить и проанализировать с помощью какого-либо приложения для построения графиков.

В качестве примера можно привести решение нелинейного дифференциального уравнения Ван дер Поля (B. Van der Pol), описывающего автоколебания в колебательном контуре, включенном, например, в цепь сетки, если анодно-сеточная характеристика лампы аппроксимируется полиномом третьей степени

$$\ddot{x} - \varepsilon(1 - x^2)\dot{x} + x = 0,$$

где $\varepsilon = const.$. Программа для его решения написана с помощью компилятора

Microsoft Fortran PowerStation 4.0, обладающего большой библиотекой подпрограмм для научных расчетов. Результаты обрабатывались в приложении Grapher Golden Software v.4.00 и показаны на рис. 1 [1].

Указанная выше среда обладает

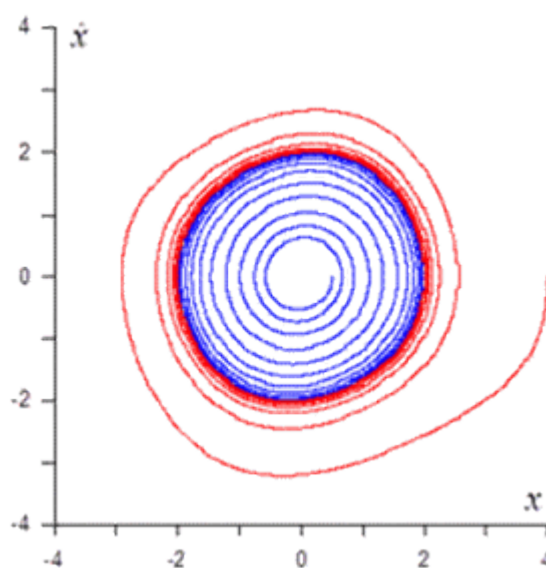


Рис. 1

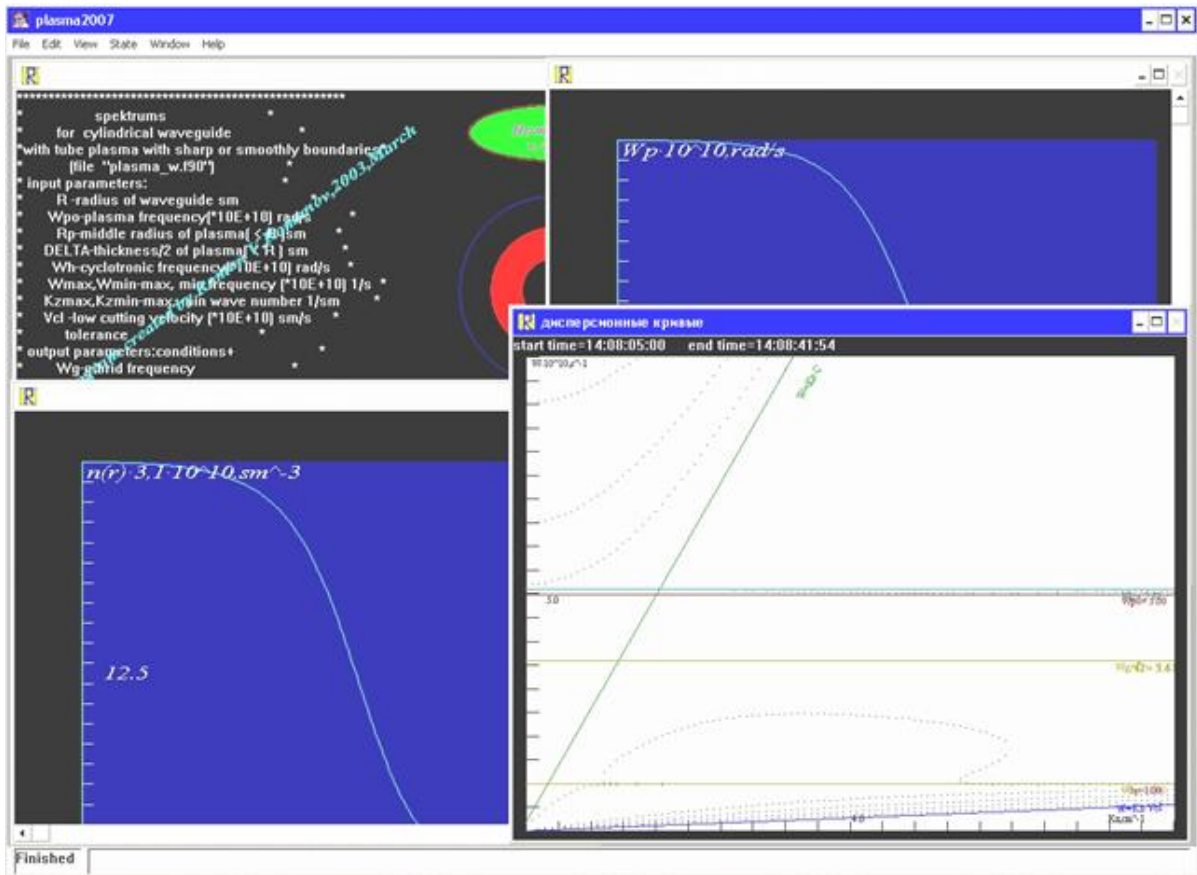


Рис. 2

большими графическими библиотеками, при подключении которых, возможно контролировать и управлять процессом расчета. Так был написан пакет зарегистрированных программ [2-4], которые позволяют проанализировать спектры и структуры полей в плазменных волноводах с произвольным профилем плазмы.

Здесь численно решалась система уравнений

$$\left(\chi^2 + \frac{g^2 \omega^2}{\varepsilon_{\perp} c^2} \right) \Delta_{\perp} E_z - \xi \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}} E_z = ik_z \frac{\omega}{c} \frac{g}{\varepsilon_{\perp}} \Delta_{\perp} B_z,$$

$$\chi^2 \Delta_{\perp} B_z - \xi B_z = -ik_z \frac{\omega}{c} g \Delta_{\perp} E_z,$$

где $\Delta_{\perp} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{d}{dr} - \frac{l^2}{r^2}$ – поперечная часть оператора Лапласа, $\chi^2 = k_z^2 - \varepsilon_{\perp} \omega^2 / c^2$, $\xi = \chi^4 - g^2 \omega^4 / c^4$, ε и g – известные компоненты тензора диэлектрической проницаемости плазмы, ω – частота, k_z – волновое число, E и B – компоненты электрического и магнитного полей. Интерфейс программы представлен на рис. 2, а материалы по результатам расчетов опубликованы, например, в [5, 6].

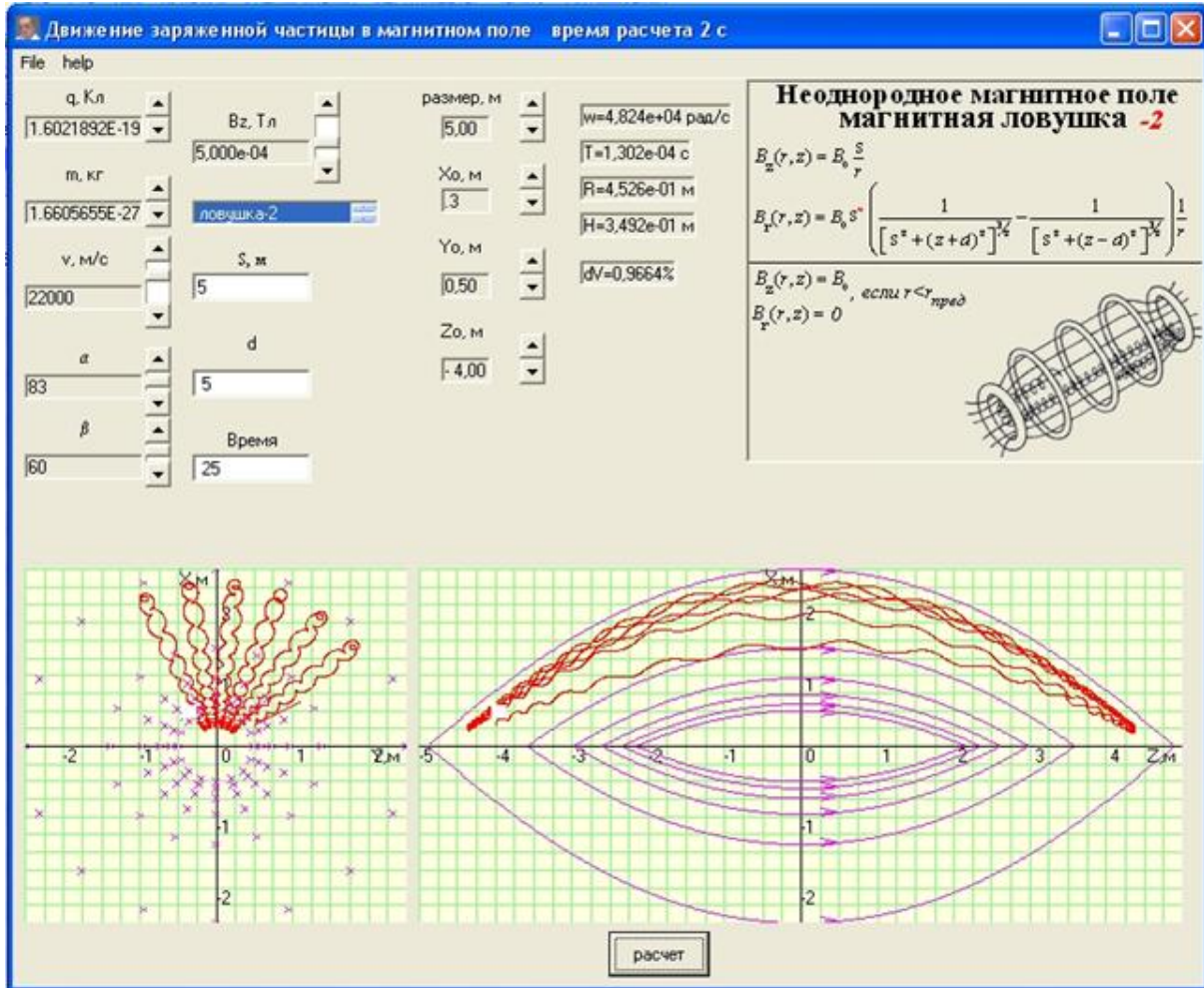


Рис. 3

Дальнейшим развитием этого направления является подключение анимации, то есть возможности наблюдать физический процесс в динамике. Авторами в среде программирования Microsoft Visual Basic 6.0 разработано Windows-приложение [7], моделирующее движение заряженных частиц в магнитных полях различных конфигураций.

В цилиндрической системе координат решаемая система уравнений имеет вид

$$\frac{dr}{dt} = v_r, \quad \frac{d\varphi}{dt} = \omega_z, \quad \frac{dz}{dt} = v_z,$$

$$\frac{dv_r}{dt} = \frac{q}{m} B_z r \omega_z + r \omega_z^2, \quad \frac{d\omega_z}{dt} = \frac{q}{m} \frac{1}{r} (v_z B_r - v_r B_z) - 2 \frac{1}{r} v_r \omega_z, \quad \frac{dv_z}{dt} = -\frac{q}{m} B_r r \omega_z,$$

где r , φ , z – координаты, v – скорость, B – индукция магнитного поля. Задавая разные зависимости индукции от координат, начиная от однородного поля и до магнитной ловушки (рис. 3), можно непосредственно наблюдать за движением заряженной частицы. Простой и дружелюбный интерфейс позволяет управлять всеми параметрами задачи.

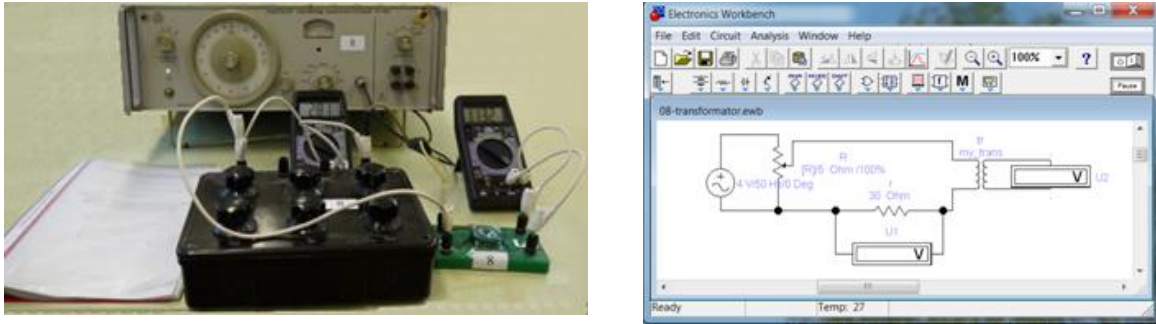


Рис. 4

Результаты расчетов по этой программе опубликованы, например, в [8], а сама разработка может использоваться не только в научных, но и учебно-методических целях в таких курсах, как "Электродинамика" или "Основы компьютерного эксперимента".

Широкие возможности для моделирования предоставляют готовые программы, например, для схемотехнического моделирования.

Так для ряда реальных лабораторных работ подготовлены их компьютерные аналоги. Например, эксперимент "Получение кривой намагничивания и определение магнитной проницаемости вещества" промоделирован с помощью программного продукта Electronics Workbench (EWB) версия 5.12. Вид реальной и виртуальной работы приведен на рис. 4. Характеристики элементов электрической цепи могут быть выбраны максимально приближенными к параметрам реальной установки, следовательно, возможно сравнение результатов. Более подробно работа с этой установкой описана в [9].

В своей работе по моделированию физических процессов авторы используют и вычислительные среды, такие, как широко известный MathCad. В данном варианте есть как преимущества, так и недостатки. К положительным сторонам такого подхода следует отнести запись решаемых уравнений в практически общепринятой и понятной нотации и очень простое управление всеми параметрами задачи и видом решаемых уравнений.

К недостаткам следует отнести ограниченные возможности показа динамики процесса. Кроме того, далеко не со всеми уравнениями Mathcad может справиться. Да и использовать подготовленный рабочий лист можно только в том случае, если на компьютере установлена соответствующая программа. В качестве примера приведем фрагмент (рис. 5) рабочего листа для расчета движения заряженной частицы в сферически симметричном магнитном поле "магнитного монополя". Для построения траектории движения частицы использованы возможности 3D-моделирования. Подробнее о рассмотренной задаче см. в [10].

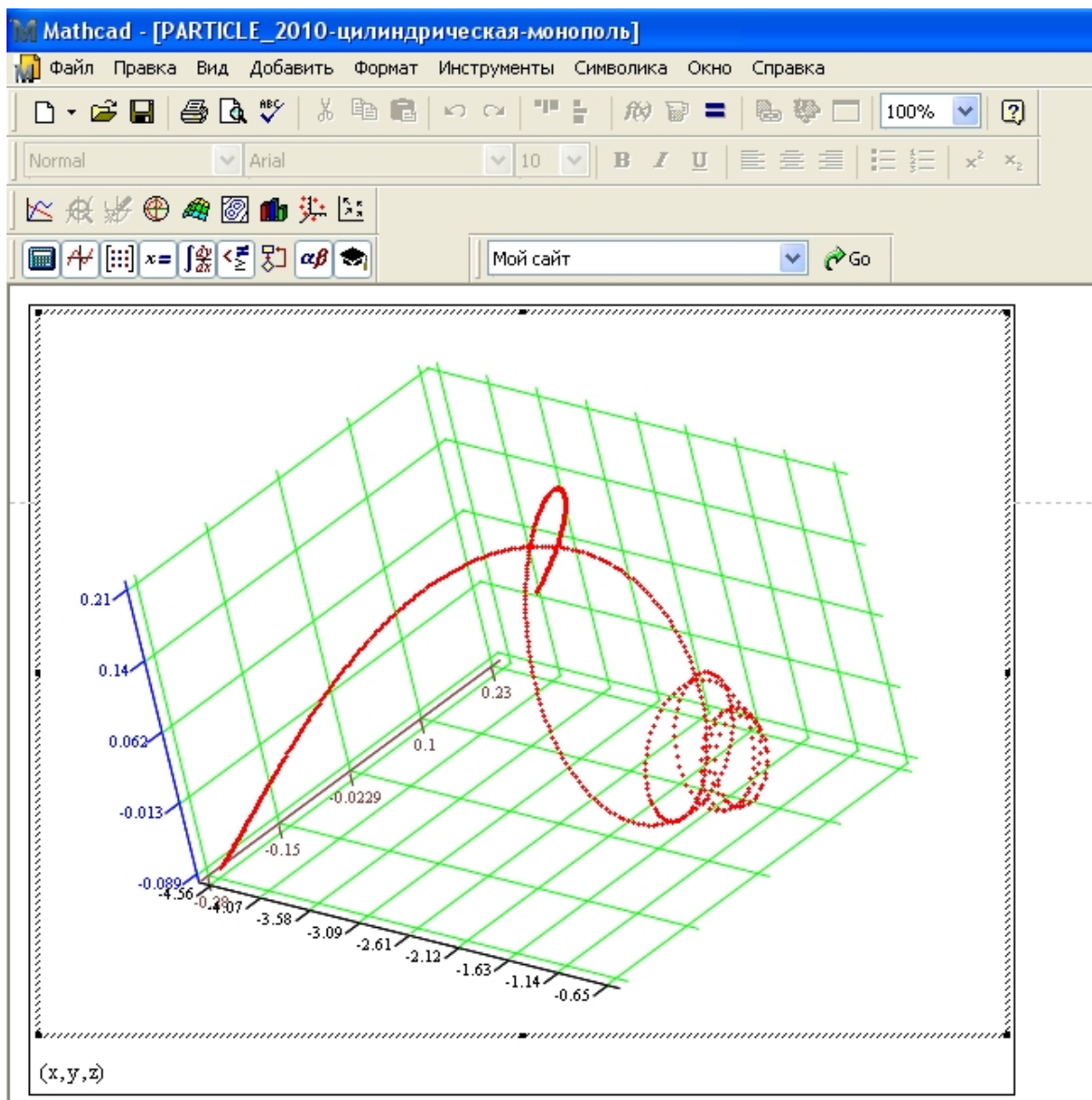


Рис. 5

Наконец, компьютер можно использовать не только для замены реальной экспериментальной установки, но и непосредственно в ее составе. Авторами была разработана компьютеризованная установка для исследования диэлектрических свойств жидких кристаллов [11]. В основу ее действия положена зависимость этих свойств от направления вектора индукции вращающегося магнитного поля. Структурная схема приведена на рис. 6. Установка состоит из измерительной камеры (3), в которую помещена измерительная ячейка (6) с исследуемым веществом (4). В ячейке (6) жестко закреплен конденсатор (5). Измерительная камера неподвижно закреплена между полюсами постоянного магнита (2), установленного на поворотной платформе. Ось вращения платформы перпендикулярна вектору напряженности \vec{E} электрического поля между пластинами измерительного конденсатора. Для измерения

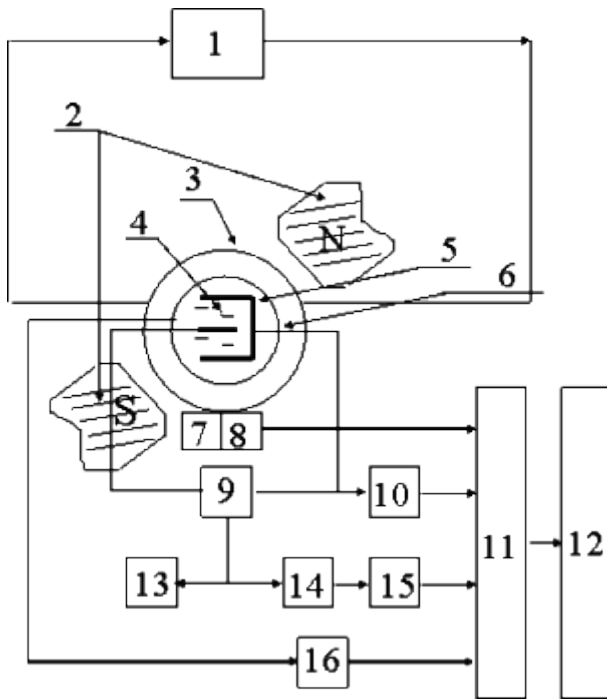


Рис. 6

магнита на платформе установлены два фотодатчика (7) и (8). Датчик (7) предназначен для регистрации числа оборотов платформы с постоянным магнитом, а датчик (8) используется для определения угла между вектором магнитной индукции постоянного магнита \vec{B} и вектором напряженности \vec{E} электрического поля между пластинами измерительного конденсатора. Сигнал, формируемый этими датчиками, поступает через блок сопряжения в персональный компьютер. Температура в измерительной камере поддерживается с помощью жидкостного термостата (1). Температура исследуемого вещества измерялась термопарой, подключенной к цифровому вольтметру (16), цифровой сигнал с которого через блок сопряжения поступает в персональный компьютер. Использование компьютера позволяет вести запись экспериментальных результатов в автоматическом режиме, а так же проводить анализ получаемых зависимостей с использованием современного программного обеспечения.

Библиографический список

1. Бобылев Ю.В., Романов Р.В. Моделирование автоколебательных процессов в системах с одной степенью свободы // Учебная физика. – 2015. – № 4. – С. 48-51.
2. Романов Р.В. Компьютерный эксперимент "Дисперсионные кривые цилиндрического плазменного волновода в конечном магнитном поле" // Компьютерные учебные программы и инновации, 2002, № 4(8), С. 34.

3. Романов Р.В. Компьютерный эксперимент "Дисперсионные кривые цилиндрического волновода с плазмой и электронным пучком в бесконечно сильном магнитном поле" // Компьютерные учебные программы и инновации, 2002, № 4(8), С. 24.

4. Романов Р.В. Компьютерный эксперимент "Расчет структуры полей и вектора Пойнтинга цилиндрического волновода с плазмой в конечном магнитном поле" // Компьютерные учебные программы и инновации, 2002, № 4(8), С. 25.

5. Кузелев М.В., Романов Р.В. Плазменные волноводы. // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том. Книга IV. раздел X: Плазменная электроника. М.:Наука, МАИК "Наука/Интерпериодика", 2000, С. 4-17.

6. Кузелев М.В., Романов Р.В. Электромагнитные волны в плазменных волноводах // Вопросы плазменной СВЧ-электроники и теории плазмы: сборник научных трудов, посвященных 70-летию А.А. Рухадзе / под ред. проф. М.В. Кузелева - Тула, изд-во тул. гос. пед. ун-та им. Л.Н. Толстого, 2000, С. 148-220.

7. Бобылев Ю.В., Панин В.А., Романов Р.В. Windows-приложение "Движение заряженных частиц в неоднородных магнитных полях" // Электр. издание. Шифр Информрегистра 0321203131. Свидетельство ФГУП НТЦ "Информрегистр" №27899 17 сентября 2012 г.

8. Бобылев Ю.В., Панин В.А., Романов Р.В., Тюрина М.О. Использование виртуального эксперимента в учебном процессе на примере темы "Движение заряженных частиц в неоднородных магнитных полях" // Новации и традиции в преподавании физики: от школы до ВУЗа: тезисы докладов V-ой Международной научно-практической конференции, Тула, 5-6 ноября 2015 г. Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2015, С. 35-37.

9. Грибков А.И., Машкова М.А., Романов Р.В. Реальная и виртуальная лабораторная работа "Получение кривой намагничивания и определение магнитной проницаемости вещества" // Учебная физика. – 2015. – № 3. – С. 41-45.

10. Бобылев Ю.В., Романов Р.В. Моделирование движения заряженных частиц в продольно неоднородном магнитном поле В сб. "Информационно-коммуникационные технологии в подготовке учителя технологии и учителя физики: сборник материалов четвертой Всероссийской научно-практической конференции / отв. ред. А.А. Богуславский. – Коломна: Московский государственный областной социально-гуманитарный институт, 2011. – С. 35-37.

11. Анисимов М.М., Грибков А.И., Лагунов А.С. Диэлектрическая проницаемость жидкокристаллических *n*-алкилоксибензилиден-*n*-*n*-

бутиланилинов во вращающемся магнитном поле // Журнал физической химии.- 2003.- т. 77.- № 11.- С. 1976- 1978.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ФАЗОВОЙ ПЛОСКОСТИ И ФУРЬЕ-АНАЛИЗА ПРИ ИЗУЧЕНИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПЕДВУЗЕ

Ю.В. Бобылев, А.И. Грибков, В.А. Панин, Р.В. Романов

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, physics@tspu.tula.ru

В работе [1] авторами была описана методика применения аппарата преобразования Фурье при изучении нелинейных механических колебаний, когда получение точных аналитических решений и их анализ далеко выходят за рамки курсов математики, читаемых в настоящее время студентам физических специальностей педвузов. Вместе с тем, колебательные процессы в педвузе изучаются как в курсе общей, так и теоретической физики, причем это изучение ограничивается, в основном линейными колебаниями, которые описываются линейными дифференциальными уравнениями, а решения этих уравнений определяются достаточно простыми функциями.

В курсе теоретической физики для описания колебаний в механических системах используется лагранжев формализм, при этом для систем с одной степенью свободы записываются решения опять же для случая линейных колебаний в обобщенных координатах, которые даются теми же функциями времени, что и получаемые ранее в курсе общей физики. Соответственно, приводятся и те же самые графики, иллюстрирующие зависимость обобщенной координаты, характеризующей колебания от времени.

В этом же курсе теоретической механики, предполагается знакомство студентов с методом изображения колебательных процессов на фазовой плоскости. Однако, зачастую, за неимением времени, приходится ограничиваться исследованием опять только временной динамики величин, характеризующих систему. Методу же фазовой плоскости, с нашей точки зрения уделяется недостаточно внимания. Однако этот способ анализа движения в линейной колебательной системе обладает, в сравнении с обычными аналитическими методами, большей наглядностью, а для нелинейных систем, является мощным средством исследования [2,3].

В данной работе показывается, что использование фурье-анализа, совместно с методом фазовой плоскости оказывается полезным и эффективным приемом при изучении колебаний и в линейных системах, в случаях, когда решение уравнения колебаний дается трудно

воспринимаемой формулой. Например, уравнение вынужденных колебаний материальной точки

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\lambda \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = H \sin \omega_a t, \quad (1)$$

где ω_0 - собственная частота системы, ω_a - частота вынуждающей силы, H - ее амплитуда, а λ - положительный коэффициент, характеризующий силу сопротивления среды, дополненное начальными условиями

$$x|_{t=0} = x_0, \quad \frac{dx}{dt}|_{t=0} = 0, \quad (2)$$

имеет решение [4]

$$x = x_0 \cdot \exp(-\lambda t) \cdot \left(\cos \omega t + \frac{\lambda}{\omega} \cdot \sin \omega t \right) + C \cdot \exp(-\lambda t) \cdot \{ \sin \varepsilon \cdot \cos \omega t + \\ + \left(\frac{\lambda}{\omega} \cdot \sin \varepsilon - \frac{\omega_a}{\omega} \cdot \cos \varepsilon \right) \cdot \sin \omega t \} + C \cdot \sin(\omega_a t - \varepsilon), \quad (3)$$

где $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \lambda^2}$, а амплитуда C и параметр ε определяются выражениями

$$\cos \varepsilon = \frac{\omega_0^2 - \omega_a^2}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_a^2)^2 + 4\lambda^2 \omega_a^2}}, \quad \sin \varepsilon = \frac{2\lambda \omega_a}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_a^2)^2 + 4\lambda^2 \omega_a^2}}, \quad C = \frac{H}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_a^2)^2 + 4\lambda^2 \omega_a^2}}. \quad (4)$$

Первое слагаемое в (3) описывает свободные колебания, возникающие вследствие начального отклонения x_0 . Второе слагаемое - затухающие колебания, амплитуда которых пропорциональна амплитуде H возмущающей силы. Благодаря множителю $\exp(-\lambda t)$ амплитуда двух этих колебаний стремится к нулю. Амплитуда же вынужденного колебания (третье слагаемое в (3)) остается постоянной. В силу этого по истечении некоторого промежутка времени первыми двумя слагаемыми можно будет пренебречь и в системе устанавливается режим движения, описываемый последним слагаемым в (3).

К такому выводу о временной динамике вынужденных колебаний мы приходим в результате достаточно простого качественного анализа формулы (3). Но для того, чтобы более детально и глубоко осмыслить процесс установления вынужденных колебаний (ведь изначально решение (3) содержит функции, описывающие колебания на двух частотах ω и ω_a), оценить временные интервалы, в течение которых это происходит, нужно дополнить данный анализ соответствующими численными расчетами, которые позволят наглядно представить весь описываемый решением (3) процесс. Для проведения расчетов запишем уравнение (1) в виде

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + 2\beta \frac{dx}{d\tau} + x = h \cdot \sin k_a \tau, \quad (5)$$

где введены следующие обозначения:

$$\tau = \omega_0 t, \quad \beta = \lambda / \omega_0, \quad k_a = \omega_a / \omega_0, \quad h = H / \omega_0^2. \quad (6)$$

Для характеристики спектрального состава функции $x(\tau)$ в различные моменты времени введем спектральную плотность, являющуюся образом Фурье этой функции в данном временном интервале [1]

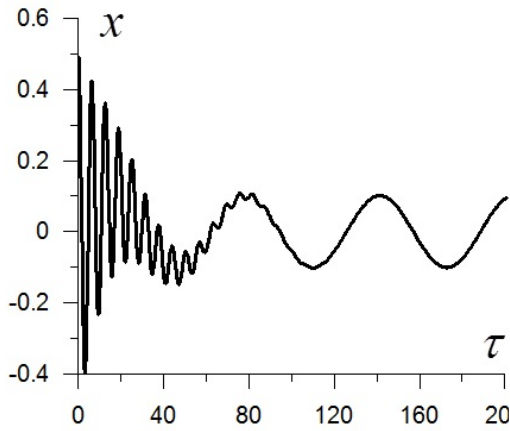


Рис. 1

$$x(\Omega) = \int_{\tau_1}^{\tau_2} x(\tau) e^{i\Omega\tau} d\tau. \quad (7)$$

Результаты интегрирования уравнения (5) с параметрами:

$$x_0=0,5, \beta=0,05, k_a=0,1, h=0,1, \quad (8)$$

представлены на рис. 1 - рис. 3. На рис. 1 приведена временная зависимость $x=x(\tau)$. На рис. 2 изображены графики спектральной плотности $|x(\Omega)|$ для следующих временных интервалов: $0 \leq \tau \leq 51$; $51 \leq \tau \leq 80$; $80 \leq \tau \leq 100$; $100 \leq \tau \leq 200$. На рис. 3 для тех же временных интервалов представлена фазовая траектория материальной точки, также разбитая для удобства на четыре характерных участка. Начало каждого участка отмечено красной точкой, конец – синей.

Из рис. 2 видно, что сначала доминируют колебания на собственной частоте системы, равной $\omega/\omega_0 = \sqrt{1-0,05^2} \approx 1$, а колебаний на частоте

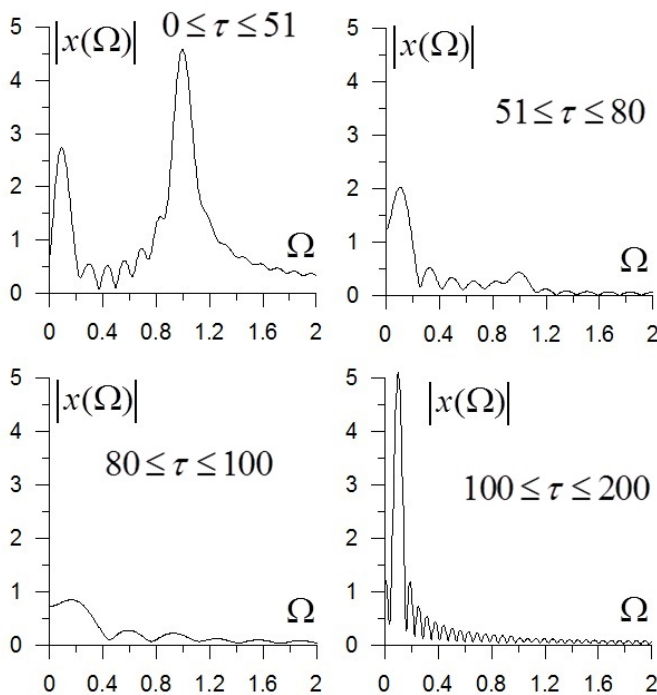


Рис. 2

вынуждающей силы, равной 0,1, практически нет. Затем, с увеличением времени (для данных значений параметров (8) – фактически в течение одного периода изменения вынуждающей силы), собственные колебания практически исчезают и устанавливаются вынужденные колебания. Механизм такого перераспределения амплитуды между собственными и вынужденными колебаниями хорошо виден на рис. 3.

На первом фрагменте рис. 3, поскольку начальная амплитуда была достаточно большой в сравнении с амплитудой вынуждающей силы, видны несколько витков спирали, характерной для затухающих колебаний. Второй и третий фрагменты соответствуют переходному периоду, когда вследствие значительного уменьшения амплитуды собственных колебаний, точка участвует одновременно в двух движениях – медленном

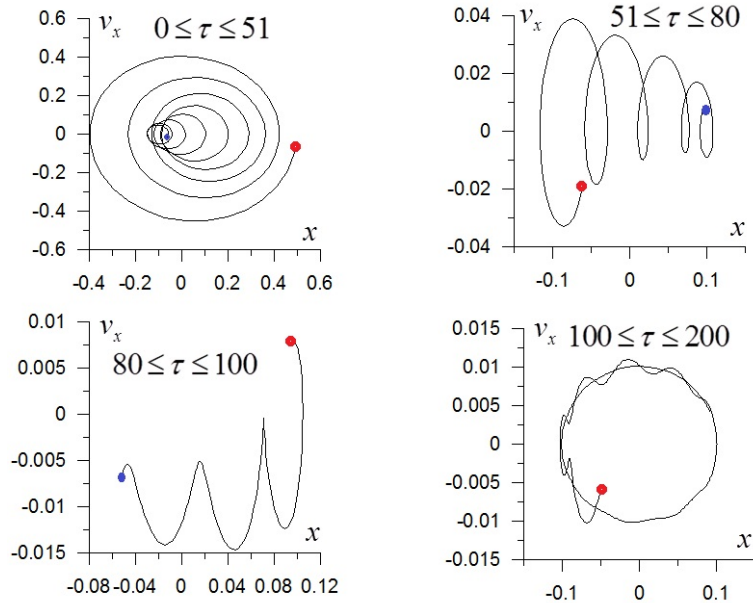


Рис. 3

движении под действием вынуждающей силы (в сторону увеличения, и в сторону уменьшения координаты x – см. также рис. 1), и быстрых осцилляциях с частотой, примерно равной собственной частоте системы. На четвертом фрагменте рис. 3 амплитуда свободных колебаний стала намного меньше амплитуды вынужденных, и на фазовой плоскости сформировалась замкнутая кривая, которая, с течением времени будет все больше приближаться к окружности, что характерно для гармонических колебаний, происходящих с частотой вынуждающей силы.

Таким образом, представленные на рис. 1 – рис. 3 результаты расчетов, являются подтверждением и иллюстрацией проведенного выше анализа аналитического решения уравнения (1), даваемого формулой (3).

Библиографический список

1. Бобылев Ю.В., Романов Р.В. Об использовании аппарата преобразования Фурье в численном моделировании механических колебаний // Информационно-коммуникационные технологии учителя физики и учителя технологии: сборник материалов 6 Всероссийской научно-практической конференции: в 2-х ч. Ч. 1 / отв. ред. А.А. Богуславский. – Коломна: Московский государственный областной социально-гуманитарный институт, 2013, С. 76-79.
2. Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. М.: Физматгиз, 1959.

3. Бобылев Ю.В. Романов Р.В. Использование метода фазовой плоскости при изучении колебательных процессов в педвузе // Информационно-коммуникационные технологии учителя физики и учителя технологии: сборник материалов 7 Всероссийской научно-практической конференции: в 2-х ч. Ч. 1 / отв. ред. А.А. Богуславский. – Коломна: Московский государственный областной социально-гуманитарный институт, 2014. – С. 9-11.

4. Голубева О.В. Теоретическая механика. М.: Высшая школа, 1976.

ДВИЖЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В МАГНИТНЫХ ЛОВУШКАХ РАЗНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ

Ю.В. Бобылев, В.А. Панин, Р.В. Романов, М.О. Тюрина

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, physics@tspu.tula.ru

Авторы в течение достаточно долгого времени работают над созданием Windows-приложений для моделирования движения заряженных частиц в неоднородных магнитных полях различной конфигурации. Большинство из разработанных приложений вошло в пакет прикладных программ [1]. Среди представленных в данном пакете модулей математически наиболее сложной по используемой модели магнитного поля является программа, в которой моделируется движение заряженной частицы в так называемой "магнитной ловушке", то есть продольно неоднородном магнитном поле, обладающем цилиндрической симметрией. При этом движение частицы ограничивается в продольном направлении двумя "магнитными пробками", или "магнитными зеркалами" [2], представляющими собой области пространства на торцах ловушки, в которых создано магнитное поле, значительно превосходящее поле в центральной части. Таким образом, величина индукции магнитного поля $|\vec{B}|$, принимая минимальное значение в некоторой средней области ловушки, возрастает вдоль силовых линий в обе стороны к ее концам. В результате частицы, у которых скорость составляет не слишком малый угол с направлением силовых линий, подходя к области усиления поля, отражаются от нее и оказываются поэтому запертыми внутри области пространства между двумя "магнитными пробками".

Для моделирования такого движения авторами был разработан ряд модулей, описание которых можно найти, например, в [3, 4]. Их вычислительные части отличаются друг от друга видом функций, используемых для аналитического определения неоднородного магнитного поля ловушки. Поскольку наблюдаемая в этих программах динамика

заряженных частиц весьма интересна и разнообразна, возникла потребность в определенной систематизации получаемых результатов и проведении некоторого сравнительного анализа. Этим вопросам и посвящена настоящая работа.

Уравнение движения заряженной частицы в магнитном поле имеет вид (q - заряд частицы, m - ее масса, \vec{B} - индукция магнитного поля)

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}, \quad \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{q}{m} [\vec{v}, \vec{B}]. \quad (1)$$

В цилиндрической системе (r, φ, z) координат компоненты скорости частицы

$$v_r = \frac{dr}{dt}, \quad v_\varphi = r \frac{d\varphi}{dt} = r \cdot \omega_z, \quad v_z = \frac{dz}{dt}. \quad (2)$$

Для рассматриваемых аксиально-симметричных магнитных полей уравнения движения (1) с учетом (2) запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= v_r; & \frac{dv_r}{dt} &= \frac{q}{m} B_z r \omega_z + r \omega_z^2; \\ \frac{d\varphi}{dt} &= \omega_z; & \frac{d\omega_z}{dt} &= \frac{q}{m} \frac{1}{r} (v_z B_r - v_r B_z) - 2 \frac{1}{r} v_r \omega_z; \\ \frac{dz}{dt} &= v_z; & \frac{dv_z}{dt} &= -\frac{q}{m} B_r r \omega_z, \end{aligned} \quad (3)$$

где учтено, что в силу аксиальной симметрии магнитного поля $B_\varphi = 0$.

Данная система уравнений дополняется начальными условиями

$$r|_{t=0} = r_0; \quad v_r|_{t=0} = v_{0r}; \quad \varphi|_{t=0} = \varphi_0; \quad \omega_z|_{t=0} = \omega_{0z}; \quad z|_{t=0} = z_0; \quad v_z|_{t=0} = v_{0z}. \quad (4)$$

Составляющие магнитного поля, входящие в (3), в наиболее простом виде могут быть заданы следующими алгебраическими функциями:

$$B_z(r, z) = B_0 \frac{A}{r}, \quad B_r(r, z) = B_0 A^2 S^2 \left(\frac{1}{(S^2 + (z+d)^2)^{3/2}} + \frac{1}{(S^2 + (z-d)^2)^{3/2}} \right) \frac{1}{r}, \quad (5)$$

$$B_z(r, z) = B_0 \frac{S}{r}, \quad B_r(r, z) = B_0 S^4 \left(\frac{1}{(S^2 + (z+d)^2)^{3/2}} + \frac{1}{(S^2 + (z-d)^2)^{3/2}} \right) \frac{1}{r}, \quad (6)$$

где S и d – параметры, определяющие степень неоднородности поля и его характерный продольный размер, $A=1$ м – величина, введенная для выравнивания размерности. Заметим, что функции (5) и (6) обеспечивают "физичность" задаваемого ими поля, поскольку компоненты B_z и B_r удовлетворяют уравнению Максвелла $div \vec{B} = 0$. В дальнейшем (5) будем называть "Ловушка-1", а (6) "Ловушка-2".

Дифференциальные уравнения движения (3) с учетом (4), (5) и (6) решаются с помощью метода Рунге-Кутты. Интерфейс приложения, который можно видеть на рисунках данной статьи, позволяет варьировать

все параметры задачи (как входящие в дифференциальные уравнения, так и в начальные условия): заряд, массу, степень неоднородности магнитного поля, начальные координаты, величину и направление начальной скорости частицы. При этом начальные условия для большей наглядности изначально задаются в декартовой системе координат, а затем пересчитываются в соответствии с (4) в цилиндрические координаты. Отметим также, что данное приложение может работать в операционной системе WINDOWS практически любой версии.

Результаты расчетов уравнений (3) для полей (5) и (6) представлены на рис. 1 и рис. 2. Структура магнитного поля для данных ловушек различна. "Ловушка-1" имеет весьма протяженную среднюю часть, в пределах которой магнитное поле можно считать продольно практически однородным. По краям данной области находятся магнитные пробки, занимающие очень незначительные области, в пределах которых поле сильно неоднородно. Во втором же случае средняя часть отсутствует, и магнитное поле является продольно неоднородным по всей длине ловушки, заметно изменяясь от максимального значения по краям до минимального в центре, хотя данное изменение гораздо менее интенсивное по сравнению с предыдущим случаем. Можно сказать, что "Ловушка-2" фактически представляет собой две пристыкованные друг к другу магнитные пробки.

Приступая к анализу данных рисунков, заметим, что в обоих случаях весьма наглядно иллюстрируется отражение частиц от магнитных пробок ловушки, моделируемых функциями (5) и (6), что говорит об эффективности используемой модели. Применение для данной цели других функций рассматривается авторами в [5].

Однако, как видно из рис. 1 и рис. 2 разница в динамике заряженных частиц, движущихся в каждой из ловушек, весьма существенная. Для объяснения этих отличий нужно учесть следующее. Как известно, существует, по крайней мере, три периодических движения, которые частица может одновременно совершать в магнитном поле, имеющем конфигурацию типа магнитной ловушки [2]. Во-первых, частица вращается вокруг силовых линий с периодом $T_c = 2\pi/\omega_c$, где $\omega_c = |q|B_0/m$ - циклотронная частота, во-вторых, она может осциллировать между двумя магнитными зеркалами с некоторым периодом $T_{||}$, и, наконец, частица может вращаться вокруг оси симметрии поля с периодом T_{\perp} , дрейфуя поперек его силовых линий. Соотношением данных периодов и будет определяться характер движения частицы.

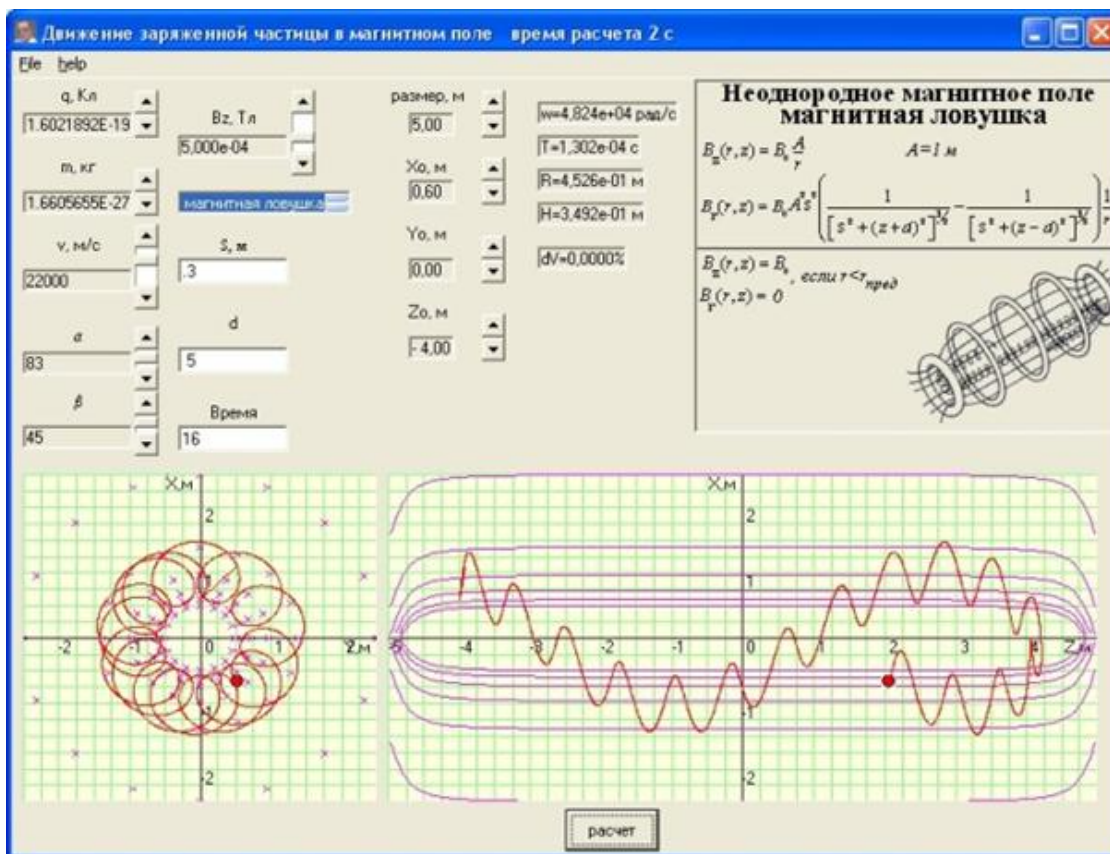


Рис. 1

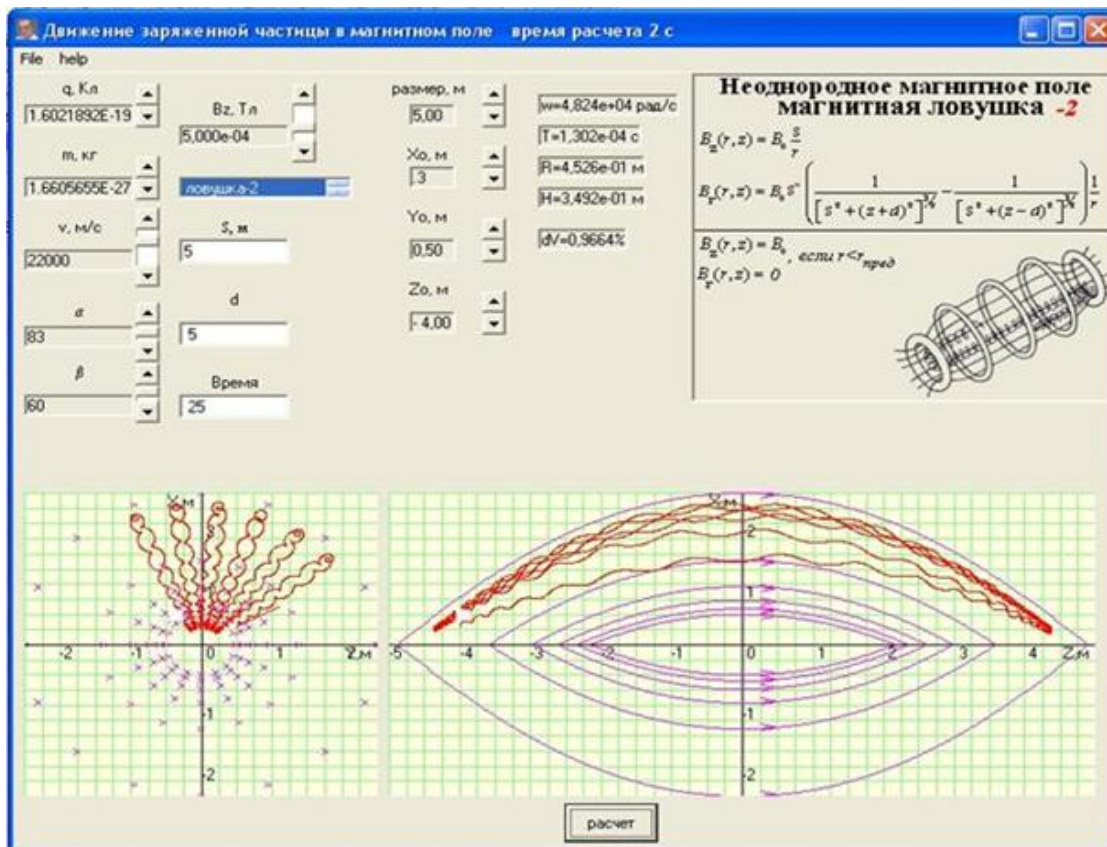


Рис. 2

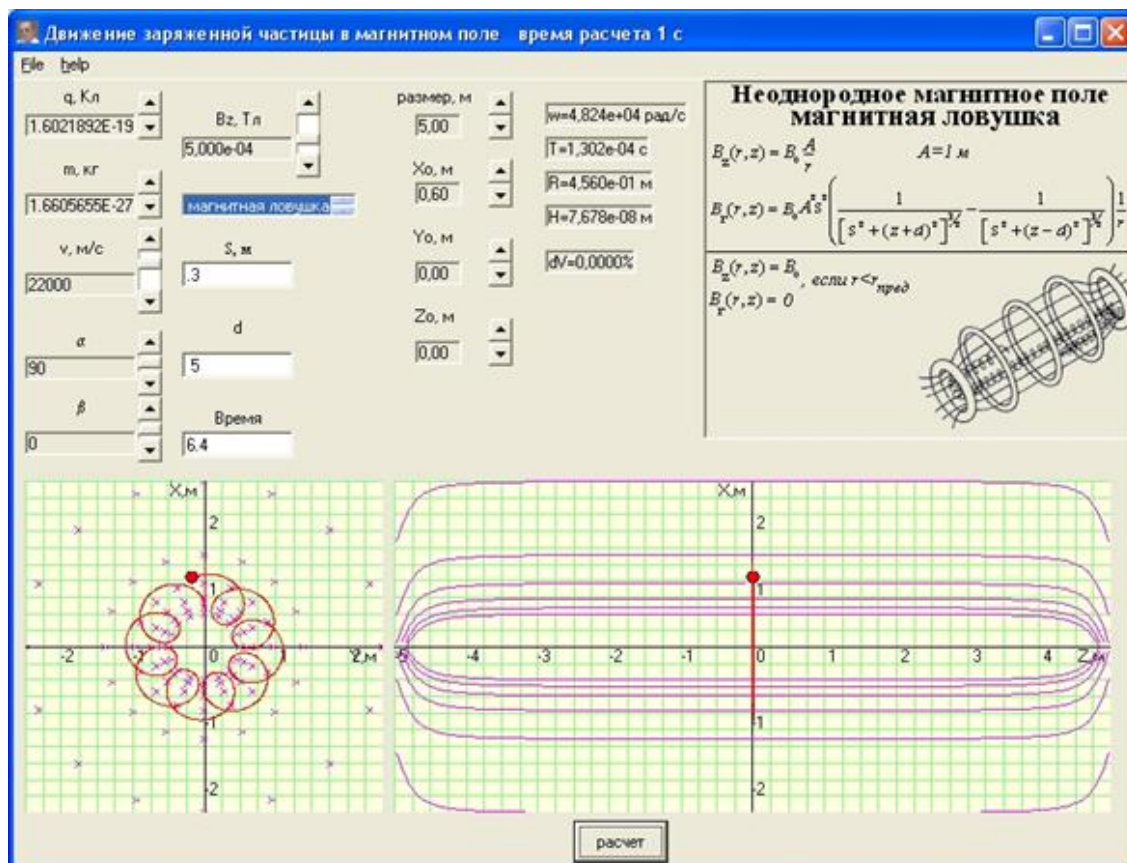


Рис. 3

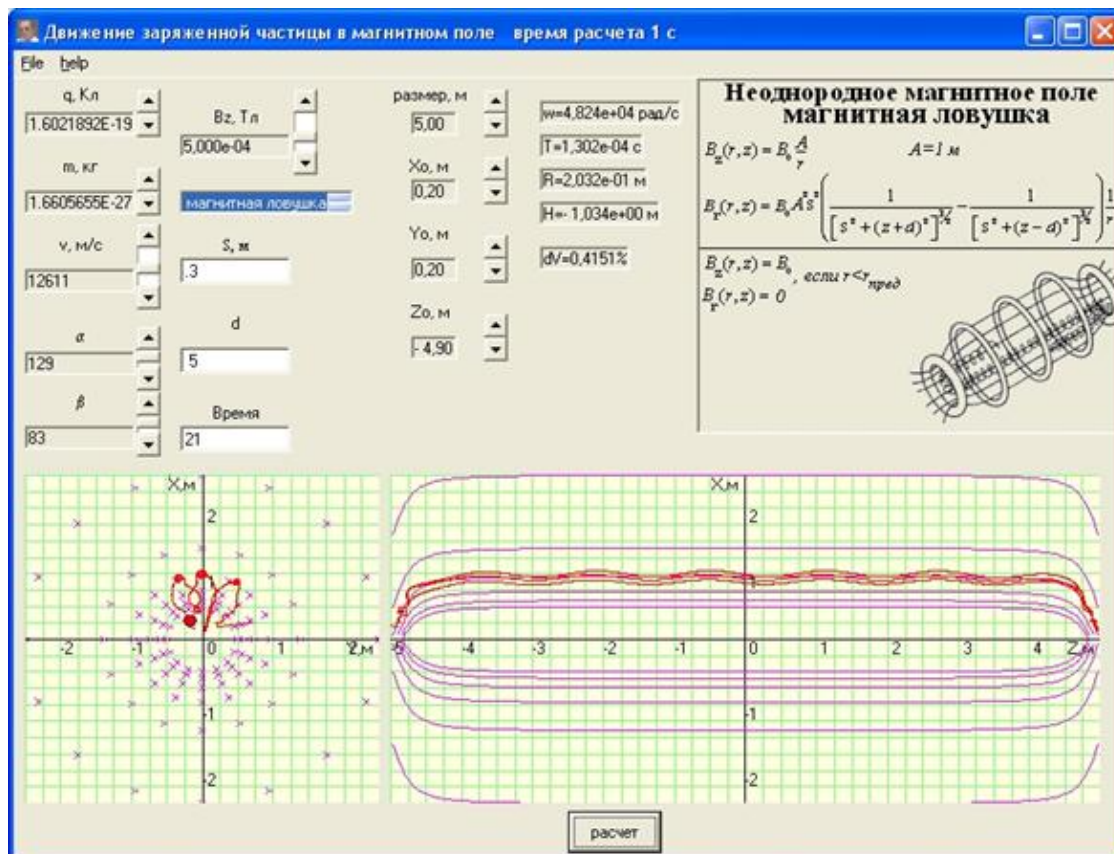


Рис. 4

Для движения, представленного на рис. 1, можно сделать следующую оценку: $T_{\perp} \sim 10T_c$, $T_{\parallel} \sim 3T_{\perp}$. Такое соотношение периодов обусловлено тем, что частица, имея в начальный момент малую продольную составляющую скорости, начинает свое движение в области пространства, где магнитное поле только поперечно неоднородно. Вследствие этого мы видим весьма медленное движение ведущего центра вдоль силовых линий и, поскольку поперечная составляющая скорости частицы значительна и ее ларморовский радиус достаточно большой, наблюдается обусловленное осесимметричным градиентным дрейфом [6] одновременное движение ведущего центра поперек силовых линий. Нужно заметить, что "в чистом виде" осесимметричный градиентный дрейф можно наблюдать в центре симметрии поля ловушки при полном отсутствии в начальный момент времени продольной скорости - рис. 3.

Таким образом, в случае рис.1 соотношение времен трех периодических движений частицы в данной ловушке $T_c \ll T_{\perp} \leq T_{\parallel}$, т.е. продольное движение оказалось самым медленным.

Для траектории, изображенной на рис. 2, имеем совсем иную картину. Самым медленным здесь уже оказалось движение частицы поперек силовых линий. Действительно, из рис. 2 видно, что за шесть пролетов между пробками, т.е. за время, равное $6T_{\parallel}$, частица сместилась поперек поля на сектор $\sim 60^{\circ}$, что соответствует времени $\sim T_{\perp}/6$. Такое поведение частицы обусловлено, очевидно, тем, что ее движение начинается (при таком же модуле скорости) в области сильного неоднородного магнитного поля, вследствие чего частица приобретает большую продольную скорость. Ларморовский же радиус частицы, как это видно из рис.2, оказывается весьма малым, поэтому отличие модуля индукции магнитного поля в различных точках траектории будет также мало, следствием чего и является малость скорости осесимметричного градиентного дрейфа, которая пропорциональна этой разнице [6].

Из анализа рис. 2 получаем, что теперь соотношение времен трех периодических движений частицы будет следующим: $T_c \ll T_{\parallel} \ll T_{\perp}$. Отметим, что для реальных магнитных систем, реализующихся в природе, в общем случае именно такое соотношение является правилом [2]. Действительно, движение, характерное для "ловушки-2" может быть реализовано и в первой ловушке, если заставить заряженную частицу стартовать в области сильно неоднородного поля магнитной пробки – рис.4.

Подведем итоги. Графики, отражающие результаты обоих расчетов позволяют наблюдать все три вида периодических движений заряженных частиц, характерных для рассматриваемой конфигурации полей типа "магнитная ловушка". Нагляднее данные движения изображаются в первой

ловушке, структура магнитного поля которой оказалась для этого более подходящей. Структура же магнитного поля второй ловушки более соответствует реальным магнитным полям, и могла бы использоваться для иллюстрации движения частиц, например, в магнитном поле Земли [2]. Таким образом, методически целесообразно использовать оба рассмотренных в данной статье модуля, чем собственно, и обусловлено их одновременное включение в пакет [1].

Библиографический список

1. Бобылев Ю.В., Панин В.А., Романов Р.В. Windows-приложение "Движение заряженных частиц в неоднородных магнитных полях" // Электр. Издание. Шифр Информрегистра 0321203131. Свидетельство ФГУП НТЦ "Информрегистр" №27899 17 сентября 2012 г.
2. Ленерт Б. Динамика заряженных частиц. М.: Атомиздат, 1967.
3. Бобылев Ю.В., Романов Р.В. Моделирование движения заряженных частиц в магнитной ловушке. Учебная физика, научно-практический журнал, РАО, 2012, № 2, С. 43-47.
4. Бобылев Ю.В., Романов Р.В. Моделирование движения заряженных частиц в магнитной ловушке. В сб. "Учебный физический эксперимент: Актуальные проблемы. Современные решения: Программа и материалы семнадцатой Всероссийской научно-практической конференции – Глазов: ГГПИ, 2012, С. 35.
5. Бобылев Ю.В., Панин В.А., Романов Р.В., Тюрина М.О. О моделировании движения заряженных частиц в магнитной ловушке. // Проблемы учебного физического эксперимента, Выпуск 26. М.: ИСМО РАО, 2016, (в печати).
6. Бобылев Ю.В., Романов Р.В. Осесимметричный градиентный дрейф заряженной частицы в неоднородном магнитном поле. Учебная физика, научно-практический журнал, РАО, 2011 № 2, С. 58.
7. Чен Ф. Введение в физику плазмы. М.: Мир, 1987.

АТОМНАЯ СТРУКТУРА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.В. Бондарев, И.Л. Батаронов, Ю.В. Бармин

Воронежский государственный технический университет,
г. Воронеж, Россия, bondarev@vmail.ru

Методом рентгеновской дифракции исследована атомная структура аморфных сплавов (AC) $Re_{100-x}Tb_x$ ($x = 18-89$ ат. %) и $Re_{100-x}Gd_x$ ($x = 12-$

93 ат. %). По измеренным кривым интенсивности рассеянного рентгеновского излучения $I(2\theta)$ рассчитаны $S(k)$ и функции радиального распределения $G(r)$. Определены значения параметров топологического ближнего порядка: радиусов координационных сфер r_i , координационных чисел первой сферы Z_1 и среднеквадратичного отклонения положений атомов в первой сфере $\sigma(r_1)$. Установлено, что основные параметры топологического ближнего порядка: r_i/r_1 , и Z_1 не зависят ни от состава сплава, ни от природы атомов второго компонента. Значение $\sigma(r_1)$ достигает максимума при концентрациях атомов большего диаметра, близких к середине концентрационного интервала, что обусловлено увеличением количества атомов большего размера.

Методом молекулярной динамики проведено моделирование атомной структуры АС $\text{Re}_{100-x}\text{Tb}_x$ ($x = 18-89$ ат. %) и $\text{Re}_{100-x}\text{Gd}_x$ ($x = 12-93$ ат. %). В качестве начальной конфигурации было выбрано случайное расположение 10 000 атомов внутри основного куба с периодическими граничными условиями. Для описания межатомного взаимодействия был использован эмпирический полиномиальный потенциал [1]. Функции радиального распределения и параметры топологического ближнего порядка, рассчитанные для моделей, хорошо согласуются с результатами рентгенодифракционного эксперимента.

Композиционный ближний порядок исследован с помощью парциальных функций радиального распределения. Для атомных пар Re-Re и Re-PЗМ ($\text{PЗМ} = \text{Tb}, \text{Gd}$) основные параметры композиционного ближнего порядка – радиус первой координационной сферы r_1 и относительные радиусы координационных сфер r_i/r_1 – не зависят от состава сплава.

Выполнен статистико-геометрический анализ построенных моделей АС Re-PЗМ ($\text{PЗМ} = \text{Tb}, \text{Gd}$) на основе многогранников Вороного (МВ). Многогранники Вороного строились как области пространства, все точки которых ближе к центру данного атома, чем к центру любого другого атома системы. Для моделей АС Re-Gd построены многогранники Вороного трех типов: общие и “парциальные”, построенные на атомах Re и на атомах Gd , после чего исследовались их топологические характеристики. Рассчитаны распределения МВ по топологическим индексам $n_3-n_4-n_5-n_6$, где n_3 – число треугольных граней, n_4 – число четырехугольных граней и т.д.

Для моделей АС системы Re-Tb среди МВ, построенных на атомах рения, значительную долю (от 6,7 до 28,6 %) составляют МВ с топологическим индексом 0-0-12-0 (пентагональные додекаэдры), характерные для локального икосаэдрического окружения, а также МВ с индексами 0-1-10-2, 0-1-10-3, 0-2-8-2 и 0-2-8-4, которые получают

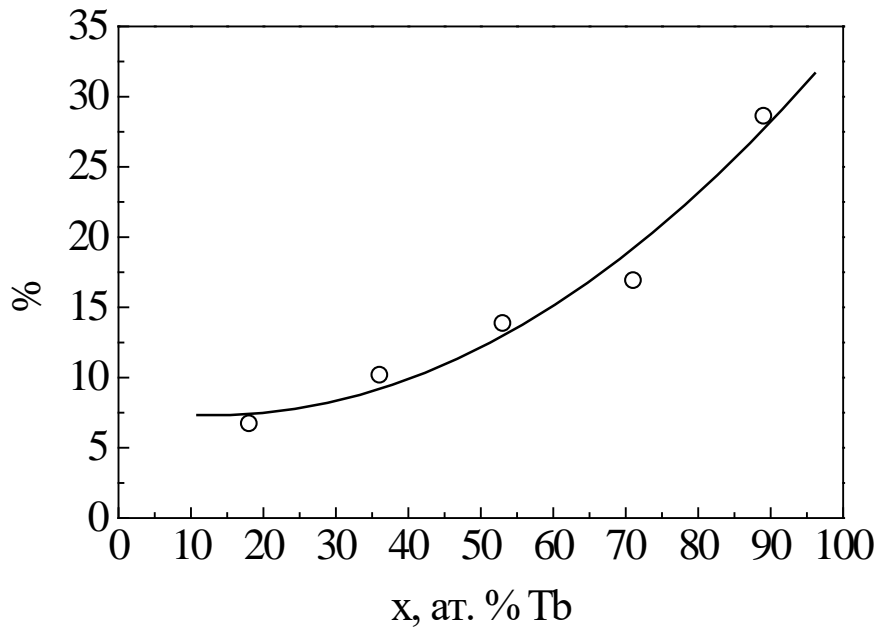


Рис. 1. Доля многогранников 0-0-12-0 среди многогранников Вороного, построенных на атомах Re, в зависимости от состава АС $\text{Re}_{100-x}\text{Tb}_x$

небольшой модификацией додекаэдра 0-0-12-0. Указанные МВ соответствуют локальным координационным многогранникам, представляющим собой тем или иным образом искаженные икосаэдры [2]. Таким образом, в АС Re-Tb для атомов меньшего диаметра (рения) преобладает локальное икосаэдрическое окружение.

На рис. 1 приведена зависимость доли МВ 0-0-12-0, характеризующих икосаэдрический ближний порядок, среди МВ, построенных на атомах Re, от концентрации атомов Tb в АС Re-Tb. Эта зависимость является нелинейно возрастающей. С увеличением концентрации атомов Tb среднее координационное число атомов Re приближается к 12, что и приводит к увеличению доли МВ с 12 гранями, наиболее энергетически выгодным из которых является многогранник 0-0-12-0.

Среди МВ, построенных на атомах тербия, многогранники с топологическим индексом 0-0-12-0 составляют очень незначительную часть. Наиболее часто встречаются МВ 0-2-8-4, 0-1-10-2, 0-3-6-4, 0-3-6-5, 0-2-8-5, 0-2-8-6, 0-1-10-4. Однако ни один из типов МВ не является явно преобладающим, частота каждого МВ для всех составов не превышает 9 %.

Для АС системы Re-Gd среди МВ, построенных на атомах рения, значительную долю (7–10 %) составляют МВ с индексом 0-0-12-0, соответствующие локальному икосаэдрическому окружению. Кроме них, наиболее часто встречаются многогранники 0-1-10-2, 0-0-12-0, 0-3-6-4, 0-2-8-2, 0-2-8-4, 0-1-10-3, 0-1-10-4. Таким образом, в АС Re-Gd для атомов меньшего диаметра (рения) преобладает локальное икосаэдрическое

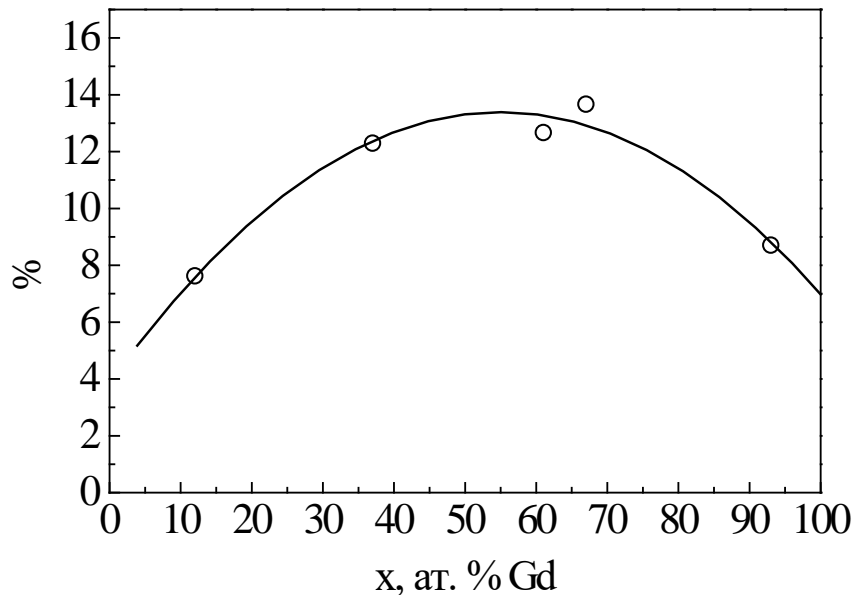


Рис. 2. Доля многогранников 0-0-12-0 среди многогранников Вороного, построенных на атомах Re, в зависимости от состава AC Re_{100-x}Gd_x

окружение. Для сплавов с концентрацией атомов гадолиния, близкой к 50 %, наблюдается увеличение общего количества типов МВ, что коррелирует с увеличением среднеквадратичного отклонения атомов в первой координационной сфере.

На рис. 2 приведена зависимость доли МВ 0-0-12-0 (характеризующих икосаэдрический ближний порядок) среди МВ, построенных на атомах Re, от концентрации атомов Gd в AC Re-Gd. На этой зависимости наблюдается максимум при $x = 37-67$ ат. % Gd, что можно объяснить повышенным содержанием атомов Re с координационным числом 12 для этих составов и увеличением доли двенадцатигранников среди МВ.

Для AC Re-Tb и Re-Gd всех составов рассчитаны распределения МВ по числу граней $n_f(F)$ и граней по числу сторон $n_s(S)$. Все распределения МВ по числу граней имеют почти симметричную форму. Распределения граней МВ по числу сторон типичны для аморфных систем. В частности, повышенная доля пятиугольных граней и малое число треугольных граней есть устойчивое свойство аморфной фазы [2].

Библиографический список

1. Батаронов И.Л., Бондарев А.В., Бармин Ю.В. Компьютерное моделирование атомной структуры аморфных металлических сплавов // Известия РАН. Серия физическая. 2000. Т. 64. № 9. С. 1666-1670.
2. Медведев Н.Н. Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. 214 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.В. Бондарев, И.Л. Батаронов

Воронежский государственный технический университет,
г. Воронеж, Россия, bondarev@vmail.ru

Аморфные сплавы (АС), содержащие тяжелые редкоземельные металлы, представляют большой научный интерес [1]. Конкуренция между обменным взаимодействием и случайной анизотропией, а также конкуренция обменных взаимодействий разного знака приводят к большому разнообразию магнитных фазовых переходов в этих материалах. В частности, в АС систем Re-Tb и Re-Gd при низких температурах наблюдается переход в состояние спинового стекла [2].

Методом молекулярной динамики построены модели атомной структуры чистых аморфных тербия и гадолиния, содержащие по 100 000 атомов в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Межатомное взаимодействие описывалось полиномиальным потенциалом [3]. Затем методом Монте-Карло в рамках модели Гейзенберга исследовались магнитные свойства построенных моделей.

Для аморфного Tb использован модельный гамильтониан [4]:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - D \sum_i (\vec{n}_i \cdot \vec{S}_i)^2, \quad (1)$$

где J_{ij} – интеграл обменного взаимодействия между спинами с номерами i и j ; D – константа анизотропии; \vec{S}_i – гейзенберговский спин, находящийся в i -м узле аморфной структуры; \vec{n}_i – единичный вектор, определяющий направление оси локальной анизотропии. Направления осей локальной анизотропии в каждом узле были выбраны случайным образом. Зависимость обменного интеграла от межатомного расстояния r выбрана в виде линейной функции.

Для аморфного Gd выбрана следующая модель: в пределах первой координационной сферы спины взаимодействуют ферромагнитно, в пределах второй координационной сферы – антиферромагнитно. Гамильтониан, описывающий взаимодействие магнитных моментов атомов гадолиния, был записан в следующем виде:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_1 (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - \frac{1}{2} \sum_{i,k} J_2 (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_k), \quad (2)$$

где $J_1 = 45,7$ К – интеграл обменного взаимодействия между спинами, расстояние между которыми не превышает положения первого минимума парной функции распределения $g(r)$; $J_2 < 0$ – интеграл обменного

взаимодействия между спинами, расстояние между которыми находится в интервале между первым и вторым минимумами парной функции распределения $g(r)$.

Проводилось охлаждение моделей в интервале температур $T = 100 - 1$ К с шагом $\Delta T = 5$ К. В процессе охлаждения рассчитывались температурные зависимости потенциальной энергии системы, спонтанной намагниченности $M(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi(T)$.

Для модели аморфного Tb на рис. 1 приведены температурные зависимости спонтанной намагниченности M , нормированной на намагниченность насыщения M_S , при различных значениях отношения константы анизотропии к среднему значению интеграла обменного взаимодействия D/J_0 . При $D/J_0 = 0$ при понижении температуры в системе имеет место ферромагнитное упорядочение, при $D/J_0 > 0$ – асперомагнитное упорядочение, характерное для аморфных сплавов с высокими концентрациями атомов редкоземельных элементов.

Температура магнитного фазового перехода T_f определялась по положению максимумов на температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$. Температура перехода в магнитоупорядоченное состояние увеличивается с ростом величины D/J_0 и составляет 32,5 К при $D/J_0 = 0$ и 55 К при $D/J_0 = 14$.

В итоге была получена магнитная фазовая диаграмма в координатах $D/J_0 - T$ (рис. 2). Рис. 2 можно рассматривать как универсальную карту фазовых состояний аморфного магнетика, описываемого гамильтонианом (1) при $J_0 = 19,26$ К, позволяющую определить фазовое состояние

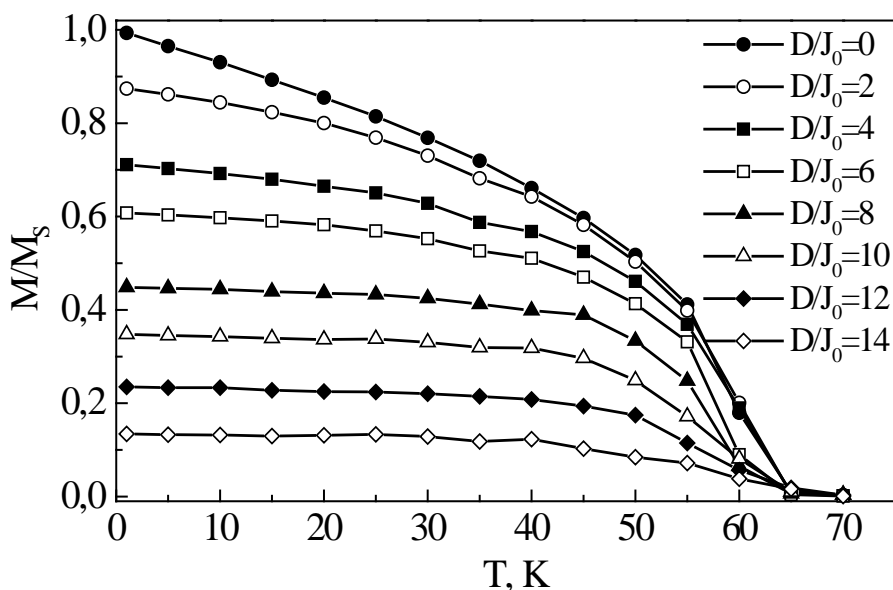


Рис. 1. Температурная зависимость приведенной спонтанной намагниченности M/M_S для модели аморфного Tb

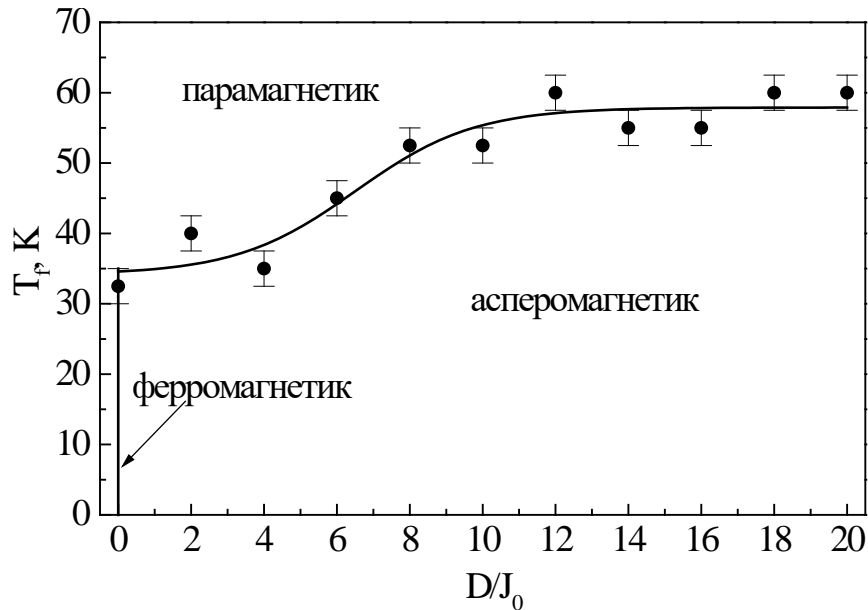


Рис. 2. Магнитная фазовая диаграмма $T_f(D/J_0)$ аморфного Tb

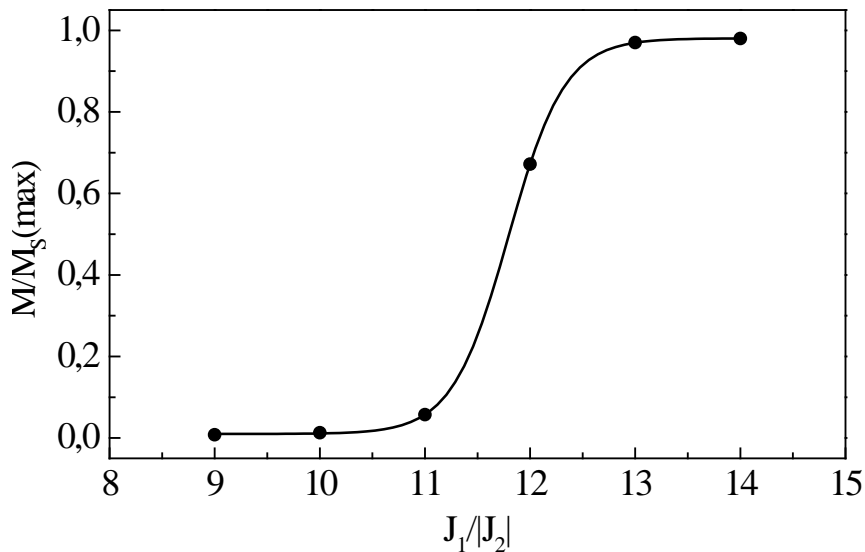


Рис. 3. Зависимость максимальной спонтанной намагниченности (при $T = 1$ К) от отношения $J_1/|J_2|$ для модели аморфного Gd

системы в зависимости от температуры и величины константы анизотропии D .

Для моделей аморфного Gd на рис. 3 приведена зависимость максимальной спонтанной намагниченности (при $T = 1$ К) от отношения $J_1/|J_2|$ для модели аморфного Gd.

При $J_1/|J_2| \leq 11$ во всем интервале температур спонтанная намагниченность не превышает величины $0,1M_s$. При $J_1/|J_2| \geq 13$

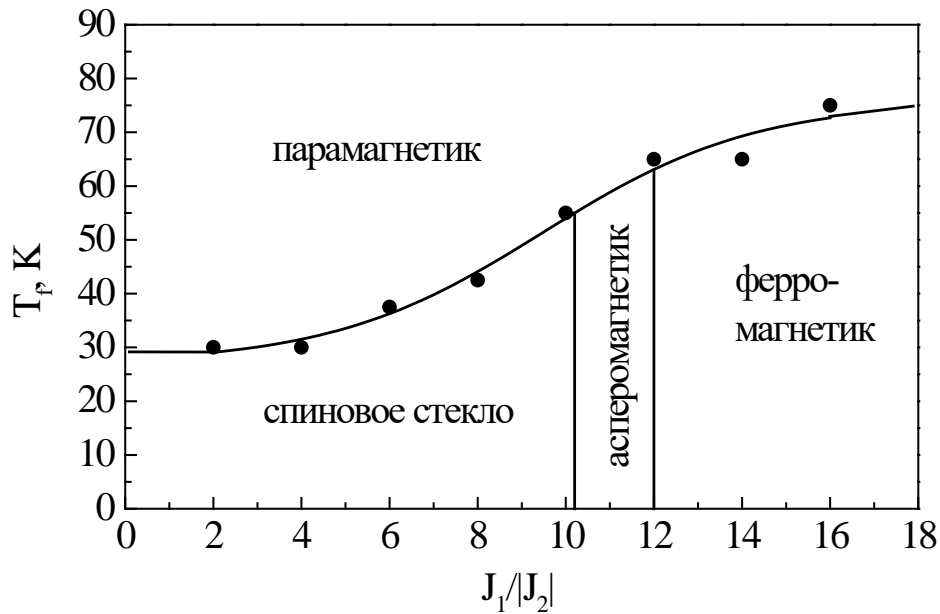


Рис. 4. Магнитная фазовая диаграмма $T_f(J_1/|J_2|)$ аморфного Gd

намагниченность достигает единицы при $T = 1$ К. Таким образом, при низких температурах при $J_1/|J_2| \geq 13$ реализуется ферромагнитное состояние, при $11 < J_1/|J_2| < 13$ – асперомагнитное состояние, а при $J_1/|J_2| \leq 11$ система переходит в состояние спинового стекла.

Температуры магнитных фазовых переходов T_f в модели аморфного Gd определялись по положению максимумов на температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$. Таким образом, была получена магнитная фазовая диаграмма аморфного гадолиния в координатах $J_1/|J_2| - T$ (рис. 4). Рис. 7 можно рассматривать как универсальную карту фазовых состояний аморфного магнетика, описываемого гамильтонианом (2) при $J_1 = 45,7$ К, позволяющую определить фазовое состояние системы в зависимости от температуры и величины интеграла обменного взаимодействия во второй координационной сфере J_2 .

Библиографический список

1. Андреев А.С., Никитин С.А. Магнитные свойства аморфных сплавов редкоземельных металлов с переходными 3d-металлами // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 6. С. 605-622.
2. Бармин Ю.В., Балалаев С.Ю., Бондарев А.В., Батаронов И.Л., Ожерельев В.В. Магнитные фазовые переходы в аморфных сплавах рения

с тяжелыми редкоземельными металлами Re-RE (RE = Gd, Tb, Dy, Ho, Er)
// Известия РАН. Серия физическая. 2006. Т. 70. № 8. С. 1145-1147.

3. Батаронов И.Л., Бондарев А.В., Бармин Ю.В. Компьютерное моделирование атомной структуры аморфных металлических сплавов
// Известия РАН. Серия физическая. 2000. Т. 64. № 9. С. 1666-1670.

4. Harris R., Plischke M., Zuckermann M.J. New Model for Amorphous Magnetism // Physical Review Letters. 1973. Vol. 31. № 3. P. 160-162.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛА ЧЕРЕЗ МАСКУ ИЗ МОНОСЛОЙНОГО КОЛЛОИДНОГО КРИСТАЛЛА

В.М. Волгин¹, В.В. Любимов¹, И.В. Гнидина¹,
Т.Б. Кабанова², А.Д. Давыдов²

¹Тульский государственный университет, г. Тула, Россия, volgin@tsu.tula.ru

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
г. Москва, Россия, davydov@elchem.ac.ru

Коллоидные кристаллы, которые представляют собой упорядоченно расположенные монодисперсные сферические наночастицы, используются в качестве масок для получения нанопорядоченных структур на металлах, полупроводниках, оксидах, полимерах и т.д. [1-5]. В общем случае получение упорядоченных наноструктур на поверхности металла с использованием коллоидных кристаллов включает в себя три стадии: (1) формирование на поверхности подложки маски из коллоидного кристалла по методу самосборки; (2) наноструктурирование поверхности анодным растворением металла через маску из коллоидного кристалла; (3) удаление маски с наноструктурированной поверхности за счет химического или термического травления.

Несмотря на достаточно большое число работ, посвященных экспериментальному исследованию анодного растворения и катодного осаждения через маску из коллоидного кристалла, имеется только несколько публикаций посвященных теоретическому исследованию электрохимических систем с масками из коллоидного кристалла [6-7]. Настоящая работа посвящена разработке метода моделирования наноструктурирования поверхности металла при анодном растворении через маску из коллоидного кристалла и теоретическому исследованию закономерностей этого процесса.

Для моделирования формирования наноструктурированных поверхностей через маску из монослойного коллоидного кристалла (МКК)

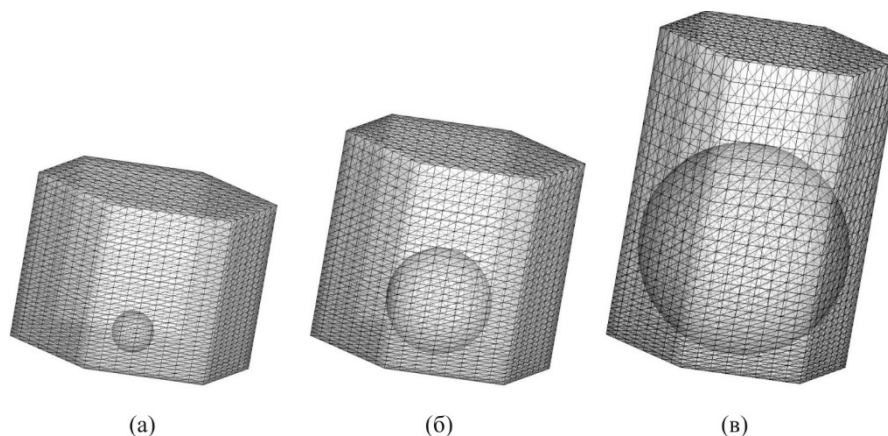


Рис. 1. Схема разбиения границы расчетной области на граничные элементы: (а) $R=0.1$; (б) $R=0.25$; (в) $R=0.5$

была принята математическая модель, включающая в себя уравнение Лапласа для электрического потенциала и уравнение эволюции поверхности, на которой происходит анодное растворение металла. В качестве расчетной области была принята единичная ячейка с поперечным сечением в виде правильного шестиугольника. При моделировании использовалось квазистационарное приближение, в соответствии с которым при расчете распределения потенциала не учитывается движение поверхности подложки вследствие анодного растворения металла, а при расчете эволюции обрабатываемой поверхности используется распределение потенциала, полученное на предыдущем шаге. Таким образом, на каждом шаге по времени: (а) рассчитывалось распределение плотности тока в единичной ячейке в результате решения уравнения Лапласа; (б) определялось новое положение поверхности металлического осадка в результате решения уравнения эволюции обрабатываемой поверхности.

Численное решение уравнения Лапласа осуществлялось быстрым мультипольным методом граничных элементов, а численное решение уравнения эволюции обрабатываемой поверхности осуществлялось методом метод “Level Set”. При численном решении граница области разбивалась на граничные элементы треугольной формы (рис. 1), причем параметры сетки выбрали так, чтобы расчетные результаты были независимы от шага сетки. После каждого шага по времени производилась перестройка сетки на боковых поверхностях расчетной области.

Моделирование формирования наноструктурированной поверхности производилось при различной степени упаковки сферических частиц, которая характеризовалась безразмерным значением радиуса сферических частиц R . Причем плотной упаковке частиц в маске соответствовало значение $R = 0.5$. На рис. 2 и 3 представлены результаты моделирования,

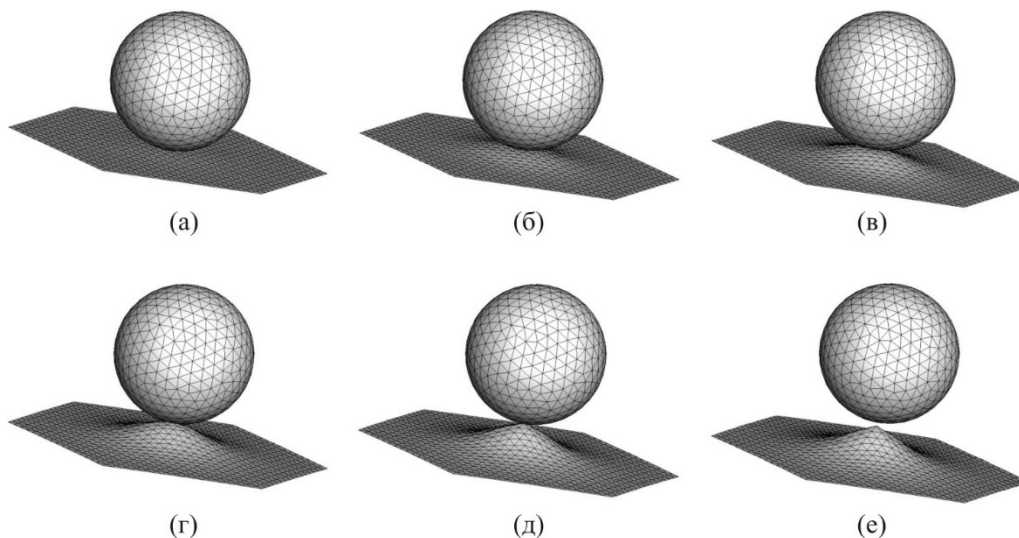


Рис. 2. Эволюция поверхности в процессе обработки при $R=0.25$: (а) $\tau=0$; (б) $\tau=0.025$; (в) $\tau=0.050$; (г) $\tau=0.075$; (д) $\tau=0.100$; (е) $\tau=0.125$

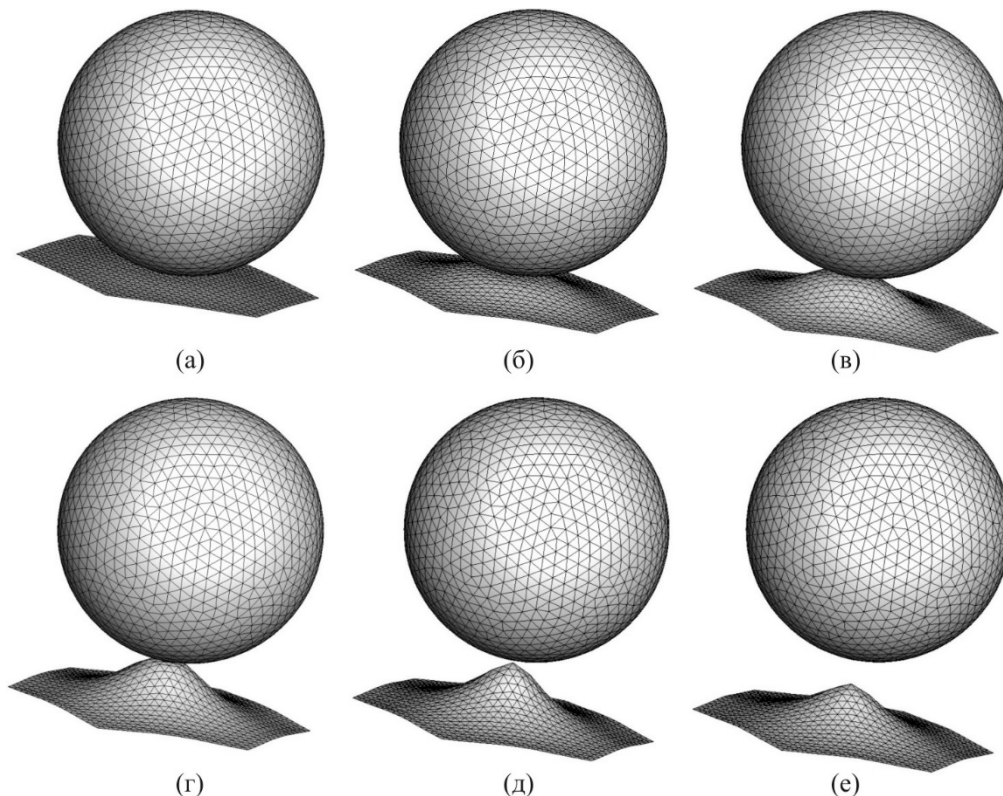


Рис. 3. Эволюция поверхности в процессе обработки при $R=0.5$: (а) $\tau=0$ (б) $\tau=0.05$; (в) $\tau=0.10$; (г) $\tau=0.15$; (д) $\tau=0.20$; (е) $\tau=0.25$

характеризующие изменение обрабатываемой поверхности в процессе анодного растворения, где τ – безразмерное время.

В процессе анодного растворения на поверхности формируются нановыступы, форма которых близка к осесимметричной. Причем при

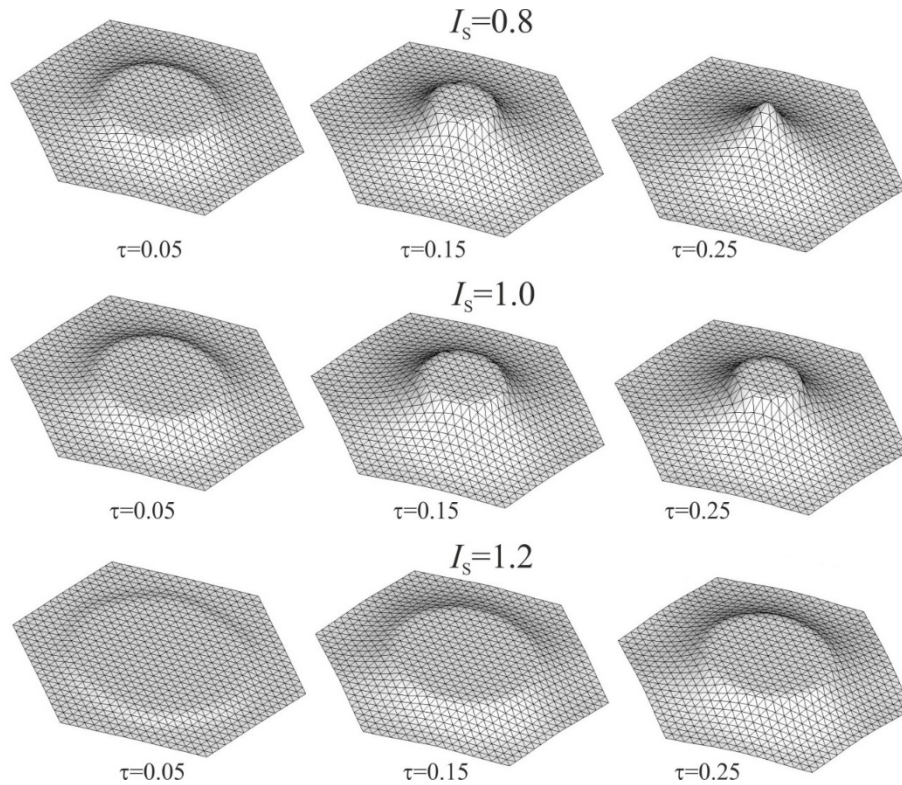


Рис. 4. Влияние выхода по току на эволюцию обрабатываемой поверхности при плотной упаковке сферических частиц в маске

уменьшении степени упаковки сферических частиц отклонение от осесимметричности также уменьшается. Высота нановыступов увеличивается с течением времени до тех пор, пока не будет нарушен контакт между сферической частицей маски и поверхностью подложки. Причем максимальная высота нановыступов зависит от степени упаковки сферических частиц (рис. 2, 3). При дальнейшей обработке принципиально возможно два различных сценария: 1) маска остается в первоначальном положении; 2) маска перемещается для сохранения контакта с обрабатываемой поверхностью.

Для учета влияния выхода по току на геометрию обработанной поверхности была использована аппроксимация ступенчатой функции, при которой выход по току линейно изменялся от 0 до 1 при изменении безразмерной плотности тока от $I_s - \delta I$ до $I_s + \delta I$ (I_s – значение безразмерной плотности, при котором выход по току равен 0.5; δI – полуширина зоны изменения выхода по току). На рис. 4 представлены полученные результаты.

Зависимость выхода по току оказывает существенное влияние на процесс (рис. 4): при малом значении I_s , растворяется практически вся поверхность и на ней формируются выступы большей высоты ($I_s=0.8$). В то время как при $I_s = 1.2$ растворение идет только на части поверхности.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке процессов формирования наноструктурированных поверхностей анодным растворением через маску из монослойного коллоидного кристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Базовая часть госзадания, проект 1096).

Библиографический список

1. Deckman H.W., Dunsmuir J.H. Natural lithography // Applied Physics Letters. 1982. V. 41(4). P. 377-379.
2. Burmeister F., Badowsky W., Braun T., Wieprich S., Boneberg J., Leiderer P. Colloid monolayer lithography - A flexible approach for nanostructuring of surfaces // Applied Surface Science. 1999. V. 144-145. P. 461-466.
3. Asoh H., Oide A., Ono S. Formation of microstructured silicon surfaces by electrochemical etching using colloidal crystal as mask // Electrochemistry Communications. 2006. V. 8. P. 1817-1820.
4. Yang S.-M., Jang S.G., Choi D.-G., Kim S., Yu H.K. Nanomachining by colloidal lithography // Small. 2006. V.2(4). p. 458-475.
5. Walter R., Tittl A., Berrier A., Sterl F., Weiss T., Giessen H. Large-area low-cost tunable plasmonic perfect absorber in the near infrared by colloidal etching lithography // Advanced Optical Materials. 2015. V. 3(3). P. 398-403.
6. Newton M.R., Morey K.A., Zhang Y., Snow R.J., Diwekar M., Shi J., White H.S. Anisotropic diffusion in face-centered cubic opals // Nano Letters. 2004. V. 4. P. 875-880.
7. Volgin V.M., Davydov A.D., Kabanova T.B. Calculation of effective diffusion coefficient in a colloidal crystal by the finite-element method // Russian Journal of Electrochemistry. 2012. V. 48. P. 817-834.

ОЦЕНКИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ЖЕЛЕЗО-ГАЛЛИЕВЫХ СПЛАВОВ В РАМКАХ МОДЕЛИ ЗАХВАТА ПОЗИТРОНОВ

Л.В. Ельникова

НИЦ "Курчатовский институт" ФГБУ "ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики", г. Москва, Россия, elnikova@itep.ru

На основе данных позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) времени жизни для железо-галлиевых сплавов (галфенолов) Fe–21at%Ga и Fe–22.4at%Ga мы произвели оценки концентраций вакансионных дефектов в режимах отжига этих сплавов, соответствующих

фазовым переходам L12→D03→A2. В рамках так называемой модели захвата позитронов были определены концентрации дислокаций, моновакансий, дивакансий и пр. дефектов, оказывающих влияние на магнитострикционные и др. физические свойства данных галфенолов.

Аннигиляция позитронов в металлах происходит на электронах кристаллической решетки. Наличие линейных и объемных дефектов решетки отражается на увеличении времени аннигиляции позитронов, попавших в них, по сравнению временем жизни позитрона в бездефектном материале.

Согласно модели захвата [1] полная скорость аннигиляции позитронов в материале есть интеграл от функции плотности электронов проводимости и электронов ионного остова, помноженной на позитронную волновую функцию, чей потенциал принято формулировать через двухкомпонентную теорию функционала плотности.

Существует ненулевая вероятность аннигиляции позитрона в образце, как в бездефектной области, так и в дефектной. В случае одного типа дефектов кинетику гибели позитронов можно описать двумя простыми кинетическими уравнениями, учитывающими вероятность аннигиляции позитронов в бездефектной части образца P_b и в дефектах P_d .

$$\frac{dP_b}{dt} = -\lambda_b \cdot P_b \quad (1)$$

$$\frac{dP_d}{dt} = -\lambda_d \cdot P_d \quad (2)$$

Экспериментальный спектр имеет вид экспоненциальной зависимости числа событий (аннигиляции электрон-позитронных пар) от номера канала. Обработка экспериментального спектра, состоящего из суммы экспонент, позволяет определить параметры каждого канала аннигиляции позитронов и получить информацию о типе дефектов и их концентрации [2].

Для большинства металлов и сплавов, содержащих вакансионные дефекты, спектр, обработанный с помощью широко распространенного программного обеспечения [3], хорошо аппроксимируется только двумя экспоненциальными функциями. Пусть в исследуемом спектре найдены две "свободные" компоненты времени жизни позитрона, одна из них, τ_1 , адресуется к аннигиляции позитронов в объеме, а время жизни τ_2 выражает аннигиляцию позитронов в дефектах, где скорость аннигиляции равна $\lambda_d = \tau_2^{-1}$.

Время аннигиляции позитронов в объеме τ_b вычисляется по формулам $\tau_b = 1/\lambda_b$,

$$\lambda_b = I_1\tau_1^{-1} + I_2\tau_2^{-1}. \quad (3)$$

Здесь I_1, I_2 – интенсивности этих компонент соответственно. Скорость захвата позитрона дефектами выражается через аннигиляционные параметры позитрона в объеме образца и в дефектной области как

$$k_d = \frac{I_2}{I_1} \left(\frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_2} \right). \quad (4)$$

Константа захвата позитронов дефектами есть

$$\chi_d = 4\pi \cdot D \cdot R = \sigma \cdot v, \quad (5)$$

она зависит от размера (радиуса) дефекта R и коэффициента диффузии позитронов D . σ – сечение захвата позитронов дефектами ($\sigma = \pi R^2$), v – тепловая скорость позитрона, $v \approx 1,05 \cdot 10^7$ см/с при $T=273$ К. В общем случае v зависит от температуры и выражается соотношением

$$v = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_+^*}}, \quad (3)$$

где k_B – постоянная Больцмана, масса квази-свободного позитрона $m_+^* \approx 9,1 \cdot 10^{-28}$ г. Концентрация дефектов $c_d = k_d / \chi_d$ различных типов в сплавах Fe–21at%Ga и Fe–22.4at%G в зависимости от температуры их отжига, вычисленные с помощью модели захвата, представлена на рис. 1,2,3.

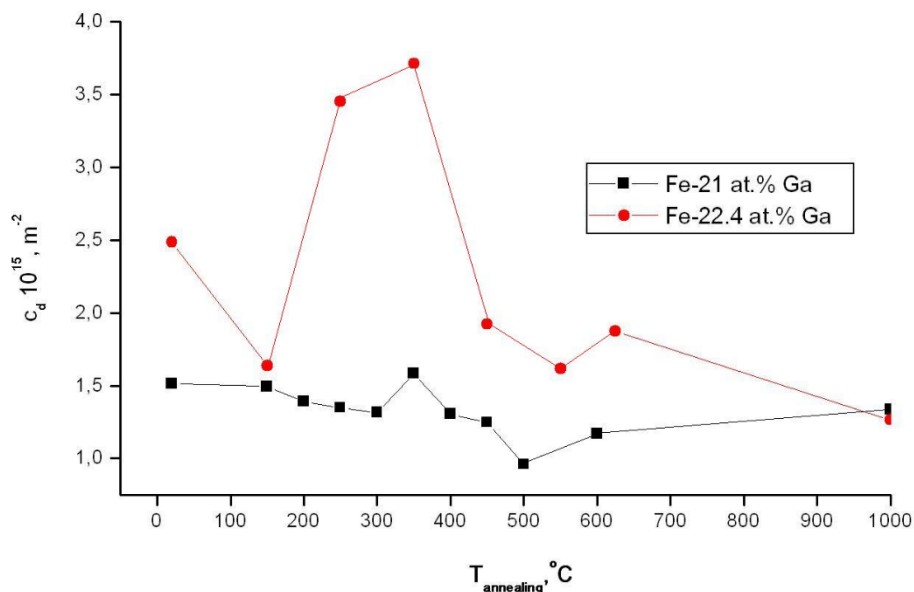


Рис. 1. Концентрация дислокаций в сплавах Fe–21at%Ga и Fe–22.4at%G в зависимости от температуры отжига

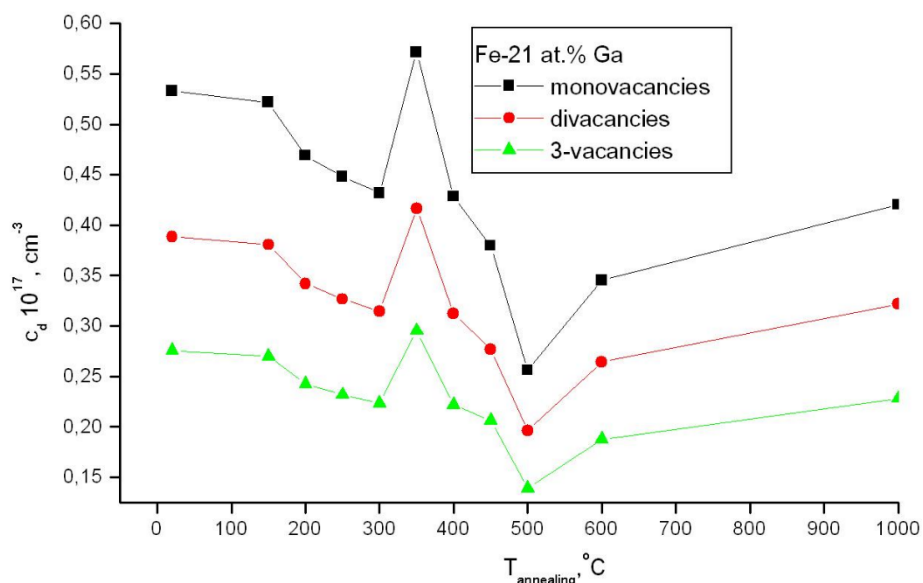


Рис. 2. Концентрация объемных дефектов в Fe–21at%Ga в зависимости от температуры отжига

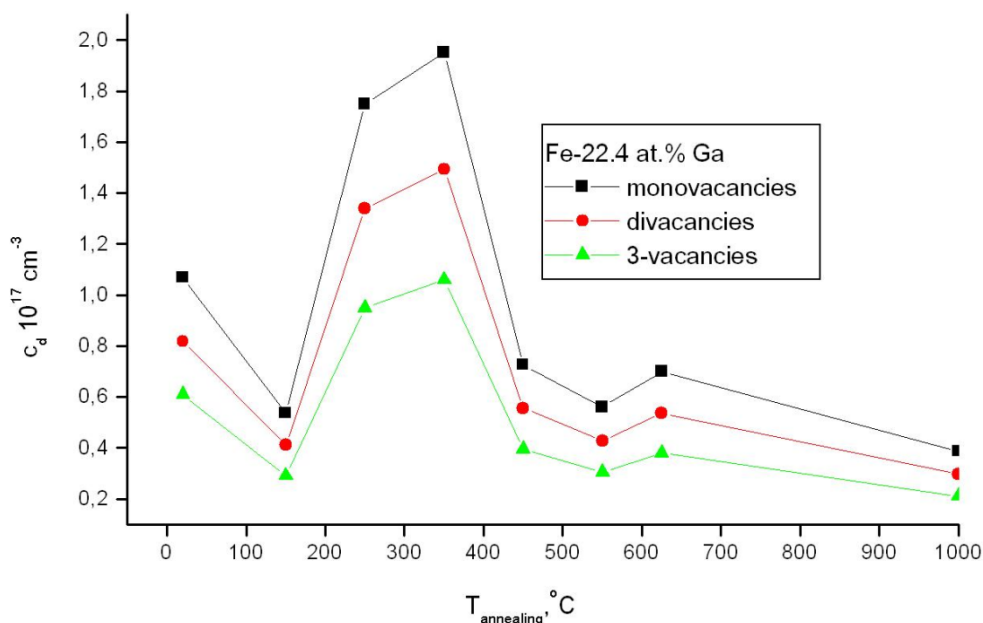


Рис. 3. Концентрация объемных дефектов в Fe–22.4at%Ga в зависимости от температуры отжига

Результаты подобных оценок концентрации дефектов служат объяснению физических свойств галфенолов в области критической магнитострикции, что имеет промышленные приложения, например, в сенсорных устройствах.

Библиографический список

1. Puska M.J. and Nieminen R.M. Defect spectroscopy with positrons: a general calculational method// J. Phys. F: Met. Phys. 1983. V. 13 С. 333-346.
2. Графутин В.И., Прокопьев Е.П. Применение позитронной аннигиляционной спектроскопии для изучения строения вещества // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 1. С. 67-83.
3. Olsen J.V., Kirkegaard P., Pedersen N.J., and Eldrup M., PALSfit: A computer program for analyzing positron lifetime spectra, Part 1: Mathematical and physical foundation. 2006, Denmark, Risø National Laboratory, Roskilde, 36 p.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В БИНАРНЫХ ДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

В.В. Жигунов

Тульский государственный университет, г. Тула, Россия, zhigunov@rambler.ru

Анализ причин несоответствия рассчитанных и экспериментальных данных о кинетике процесса гомогенизации состава смесей порошков металлов при изотермических отжигах [1, 2] указывает на необходимость корректировки процедуры учета фактора разброса частиц порошков по размерам, имеющего место в реальных порошковых композициях. В связи с этим разработана математическая модель процесса сплавообразования в бинарных системах, которая позволяет учитывать не только модельные функции распределения частиц по размерам (нормальный или логнормальный законы, параметры которых задаются, как правило, искусственно), но и полученные экспериментально данные гранулометрического состава порошковых композиций.

Рассмотрим порошковую систему, состоящую из частиц сферической формы, одни из которых имеют состав А, другие – состав В.

Уравнения диффузии во всех частицах будут одинаковыми, и, учитывая сферическую симметрию частиц, их можно записать в виде:

$$D_A \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} C_A(r, t) \right) - \frac{\partial}{\partial t} C_A(r, t) = 0 ,$$

$$D_B \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} C_B(r, t) \right) - \frac{\partial}{\partial t} C_B(r, t) = 0 .$$

Здесь C_A и C_B – концентрации одного и того же элемента в частицах сорта А и В. Начальные условия имеют вид:

$$C_A(r, 0) = 0 , 0 \leq r \leq R_A ,$$

$$C_B(r, 0) = 1 , 0 \leq r \leq R_B .$$

При получении первого граничного условия исходим из предположения о том, что за короткое время на поверхностях всех частиц устанавливается одинаковая концентрация элементов, которую примем равной ее среднему значению, определяемому по формуле:

$$\langle C \rangle = \frac{\rho_B \langle V_B \rangle / M_B}{\rho_A \langle V_A \rangle / M_A + \rho_B \langle V_B \rangle / M_B} ,$$

где ρ , M , $\langle V \rangle$ – плотность, молярная масса, средний объем частиц А и В соответственно:

$$\langle V_A \rangle = \int_0^\infty \frac{4}{3} \pi w_A(R) R^3 dR ,$$

$$\langle V_B \rangle = \int_0^\infty \frac{4}{3} \pi w_B(R) R^3 dR .$$

где $w_A(R)$ и $w_B(R)$ – функции распределения частиц А и В по размерам. Тогда

$$C_A(R_A, t) = \langle C \rangle ,$$

$$C_B(R_B, t) = \langle C \rangle .$$

Второе граничное условие представляет собой уравнение баланса потоков вещества, выходящего из частиц сорта В и втекающего в частицы состава А:

$$N_A \int_0^\infty R^2 w_A(R) \frac{\partial C_A}{\partial r} \Big|_{r=R} dR = -N_B \int_0^\infty R^2 w_B(R) \frac{\partial C_B}{\partial r} \Big|_{r=R} dR .$$

Вместо непрерывной функции $w(r)$ используем дискретные распределения частиц по размерам $w_A(R_L)$ и $w_B(R_L)$, которые для

исследованных порошковых систем Co-Ni были получены микроскопическим методом по ГОСТ 23402-78.

Относительные числа частиц с радиусами от R_{L-1} до R_L обозначим как $w_A(R_L) \equiv w_A^L$ и $w_B(R_L) \equiv w_B^L$. где $L = 1, \dots, m = 15$ – количество классов частиц.

Уравнения диффузии с начальными и граничными условиями тогда принимают вид:

$$D_A \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A^L(r, t)}{\partial r} \right) - \left(\frac{\partial C_A^L(r, t)}{\partial t} \right) = 0,$$

$$D_B \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_B^L(r, t)}{\partial r} \right) - \left(\frac{\partial C_B^L(r, t)}{\partial t} \right) = 0,$$

$$C_A^L(r, 0) = 0, \quad C_B^L(r, 0) = 1,$$

$$C_A^L(R^L, t) = \langle C \rangle, \quad C_B^L(R^L, t) = \langle C \rangle,$$

$$\sum_{L=1}^m (R^L)^2 w_A^L \frac{\partial C_A^L}{\partial r} \Big|_{r=R} = - \sum_{L=1}^m (R^L)^2 w_B^L \frac{\partial C_B^L}{\partial r} \Big|_{r=R}.$$

где D_A и D_B – коэффициенты диффузии внутри частиц заданного сорта и класса, соответствующие текущим значениям средней концентрации в этих частицах.

Для численного решения этой системы был использован метод Кранка-Николсон.

Для верификации результатов, полученных при моделировании систем с реальным распределением частиц по размерам, проведено их сравнение с полученными экспериментально значениями функций распределения по значениям концентрации для порошковых систем кобальт – никель с содержаниями никеля, равными 20, 50 и 70% ат.

Информацию о распределении элементов в материале получали на микроанализаторе JXA-8600 измерением интенсивности рентгеновского излучения исследуемых элементов в 300 точках, равномерно распределенных по поверхности участка образца 5×5мм. Продолжительность измерения в одной точке составляла 10 с.

Для решения вопроса о принадлежности выборок экспериментальных и расчетных значений одной генеральной совокупности был использован критерий согласия Пирсона. Так как значения вероятности $P(\chi^2 \geq \chi_q^2)$ находились в интервале от 0,10 до 0,09, то можно считать, что гипотеза о согласовании расчетных и экспериментальных результатов не опровергается.

Библиографический список

1. Гусак А.М. Модели твердофазных реакций / А.М. Гусак, О.А. Богатырев; под ред. А.М. Гусака. Черкассы: Черкасский национальный университет, 2004. 314 с.
2. Жигунов В.В. Диффузионная гомогенизация в порошковых сплавах // Известия Тульского государственного университета. Серия Материаловедение. Вып. 2 Тула: ТулГУ, 2002.– С. 28-38.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИОННОГО ПРОЦЕССА ПРИ ПРОИЗВОЛЬНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ КОМПОНЕНТОВ

И.А. Клепинина¹, Ю.В. Бурцева²

¹ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, physics@tspu.tula.ru

²Тульский государственный университет, г. Тула, Россия

В современном производстве широко используются порошковые смеси металлов, которые идут на изготовление различных деталей машиностроительного производства, получения покрытий и т.п. Одним из способов термообработки в этом процессе является диффузионный отжиг, который зависит от многочисленных факторов. В стандартном подходе используется закон Фика и его частные решения для различных случаев. В работе [1] было предложено для описания процесса диффузии использовать функцию статистического распределения в пространстве концентраций $\rho(t, c)$. В случае произвольного распределения компонентов в объеме функцию $\rho(t, c)$ можно связать с функцией $c(t, \vec{r})$ следующим уравнением:

$$\rho(t, c) = \frac{1}{V} \int d^3 r \delta(c(t, \vec{r}) - c), \quad (1)$$

где $\delta(c(t, \vec{r}) - c)$ - дельта-функция в пространстве концентраций. Уравнение (1) является частным решением общего уравнения диффузионной гомогенизации [2]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial^2}{\partial c^2} \left[\frac{D(c) \cdot S^2(t, c) / V}{\rho} \right], \quad (2)$$

Продифференцируем уравнение (1) по времени

$$\frac{\partial \rho(t, c)}{\partial t} = \frac{1}{V} \int d^3 r \frac{\partial c(t, \vec{r})}{\partial t} \delta(c(t, \vec{r}) - c). \quad (3)$$

Используем второй закон Фика, заменим подынтегральный множитель в уравнении (3)

$$\frac{\partial \rho(t, c)}{\partial t} = -\frac{1}{V} \int d^3 r \vec{\nabla} (D(c/t, \vec{r}) \vec{\nabla} c(t, \vec{r})) \delta(c(t, \vec{r}) - c) \quad (4)$$

Использование такой подстановки позволяет пренебречь локальными напряжениями. Считая объем системы постоянным, необходимо принять, что объем интегрирования $d^3 r$ много больше размера ячейки (изобразительной точки) δV . Применим свойство равенства потоков через внешние границы системы и проинтегрируем выражение (4) по частям.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(t, c)}{\partial t} &= -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial c} \int d^3 r D(c) \vec{\nabla} c(t, \vec{r}) \vec{\nabla} \delta(c(t, \vec{r}) - c) = \\ &= \frac{1}{V} \frac{\partial^2}{\partial c^2} \{ D(c) \int d^3 r (\vec{\nabla} c(t, \vec{r}))^2 \delta(c(t, \vec{r}) - c) \} \end{aligned} \quad (5)$$

Найдем выражение для площади поверхности постоянной концентрации, используя свойства дельта-функции

$$S(t, c) = \oint_{c(t, \vec{r})=c} dS = \int_V d^3 r |\vec{\nabla} c| \delta(c(t, \vec{r}) - c). \quad (6)$$

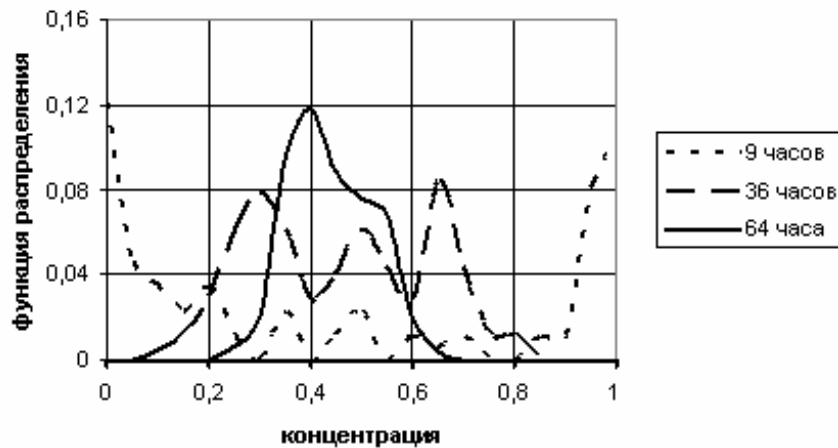
Преобразуя уравнение (6), можно привести уравнение (5) к виду (2), которое называл уравнением диффузионной гомогенизации.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial^2}{\partial c^2} \left[\frac{D(c) \cdot S^2(t, c)/V}{\rho} \right].$$

Анализируя частные решения уравнения (2) можно прийти к выводу об его общности как для плоской одномерной модели (сварные пары), для сферической модели, а, следовательно, и для модели при хаотическом распределении компонентов.

Для реальной порошковой системы интервал, на котором функция распределения ρ отлична от нуля, теоретически должен сужаться. Но в реальном случае в системе обязательно найдутся области неоднородного состава достаточного размера, поэтому функция распределения ρ будет обращаться в ноль только в точках с концентрацией $c=0$ и $c=1$. При этом имеется в виду, что количество ячеек в системе сохраняется, и поток через границы интервала отсутствует.

Если построить график зависимости функции $\rho(c)$ для фиксированного времени, то они очень напоминают по виду концентрационные кривые [3]. График приведен для плоской сварной пары медь-никель после различных времен отжига.



Порошковую систему в период отжига после усадки можно представить как периодическую плоскую систему с некоторой длиной l_0 и площадью контакта s_0 . При дальнейшем длительном отжиге происходит истощение исходных компонентов, при которых величины l и s уже нельзя считать постоянными. Необходимо найти дополнительное кинетическое уравнение $S(t, c)$ что требует отдельного рассмотрения.

Определяя функцию распределения в пространстве концентраций, можно найти коэффициент взаимной диффузии, а также проследить кинетику процесса, например формирование твердого раствора в бинарной порошковой системе, что важно в прикладном отношении.

Библиографический список

1. Гусак Л.М., Головин С.А., Мокров А.П., Клепинина И.А. Математическое описание процесса гомогенизации в модельных сплавах // Физика прочности и пластичности металлов и сплавов, Самара, 1992, с. 251-252.
2. Клепинина И.А. Моделирование диффузионного процесса бинарного сплава на заключительной стадии гомогенизации // Известия Тульского государственного университета - Сер. Физика, вып. 5, Тула, 2006. - С. 103-105.
3. Клепинина И.А., Краева Т.С. Моделирование диффузионных процессов в бинарных системах. Сборник трудов II Международной научно-практической конференции "Теоретические и практические проблемы современной науки", Махачкала: Изд-во МИУ, 2015, 154 с. С. 82-86.

ПРОЯВЛЕНИЯ АНОМАЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ В МОДЕЛИ МАРКОВСКОГО ПРОЦЕССА СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДЕНИЙ ЧАСТИЦ

Ю.Н. Колмаков, Д.М. Левин

Тульский государственный университет, г. Тула, Россия, unkolmakov@yandex.ru

Начало процесса распада гомогенного однофазного твердого раствора и образования кластеров (зародышей) новой фазы до сих пор недостаточно прояснен в имеющихся моделях бинадального и спинадального распада. Кинетику кластерообразования описывают с помощью термодинамических представлений об изменении химических потенциалов и свободной энергии, привлекая для этого учет вклада поверхностной энергии на границах кластера [1]. Процесс образования такой границы детально не рассматривается. Считается, что кластеры закритического размера возникают как термодинамические флуктуации гомофазного пересыщенного раствора. Аналогичный учет поверхностной энергии необходим и в имеющихся теориях спинадального распада [2].

Однако распад гомогенного раствора не всегда вызван его пересыщенностью или сольватацией атомов разных компонент. Во многих случаях его начало может быть объяснено преимущественно диффузионными процессами, приводящими не к рассасыванию концентрационных флуктуаций малого, подкритического размера, не имеющих сформировавшейся поверхности раздела, а их аномальным ростом.

Для объяснения этого процесса рассмотрим механизм диффузии не как фиксовский процесс возникновения потоков компонент, пропорциональных градиентам их концентраций, а как марковский процесс случайных скачков атома в один из соседних узлов кубической решетки с периодом $\Delta x = a$, происходящих за элементарный промежуток времени Δt с вероятностью α_i, β_i (рис.1). С вероятностью

$\gamma = 1 - \sum_i (\alpha_i + \beta_i)$, $i = x, y, z$, атом остается в исходном

узле с координатами x, y, z . Этот марковский процесс описывается уравнением Колмогорова-Чепмена [3]:

$$\begin{aligned} \pi(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0) = & \sum_i \alpha_i (\vec{r} - a \cdot \vec{e}_i, t - \Delta t) \cdot \pi(\vec{r} - a \cdot \vec{e}_i, t - \Delta t | \vec{r}_0, t_0) + \\ & + \sum_i \beta_i (\vec{r} + a \cdot \vec{e}_i, t - \Delta t) \cdot \pi(\vec{r} + a \cdot \vec{e}_i, t - \Delta t | \vec{r}_0, t_0) + \gamma (\vec{r}, t - \Delta t) \cdot \pi(\vec{r}, t - \Delta t | \vec{r}_0, t_0), \end{aligned} \quad (1)$$

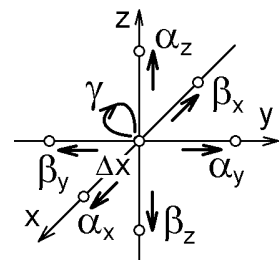


Рис. 1. Вероятности междуузельных скачков

где $\pi(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0)$ – вероятность нахождения частицы в узле с координатами \vec{r} в момент времени t при условии, что в момент t_0 она находилась в узле с координатами \vec{r}_0 ; \vec{e}_i – орты, направленные вдоль плоскостей решетки.

Раскладывая функции, входящие в уравнение (1) в ряд Тейлора по малым параметрам $(\Delta x)^2$, Δt и интегрируя по всем начальным положениям \vec{r}_0 [3], приходим к уравнению, описывающему изменение функции вероятности обнаружения частицы примеси $P(\vec{r}, t)$, которая пропорциональна величине концентрации примеси. С учетом малых высшего порядка оно имеет вид:

$$P = \hat{E} \left(P - \Delta x \cdot \vec{\nabla} \vec{v} + \frac{(\Delta x)^2}{2} \vec{\nabla} \vec{\mu} + \dots \right), \text{ где оператор } \hat{E} = \exp \left(-\Delta t \frac{\partial}{\partial t} \right), \quad (2)$$

$$\vec{\mu} = \vec{e}_x \frac{\partial \rho_x}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial \rho_y}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial \rho_z}{\partial z}; \quad \vec{\rho} = \sum_i \vec{e}_i P \cdot (\alpha_i + \beta_i); \quad \vec{v} = \sum_i \vec{e}_i P \cdot (\alpha_i - \beta_i).$$

В общем случае вероятности перескока α_i, β_i могут зависеть как от координат и времени, так и от функции концентрации $P(\vec{r}, t)$ и других физических полей $Q(\vec{r}, t)$, описывающих распределения напряжений, температурных полей и т.п. и влияющих на вероятности междоузельных скачков.

Рассмотрим случай плоской диффузии, происходящей вдоль оси x . Опуская слагаемые высшего порядка малости, приходим к нелинейному уравнению

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot \frac{\partial}{\partial x} ((\alpha - \beta)P) + \frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} ((\alpha + \beta)P), \quad (3)$$

которое в пренебрежении диффузионным сносом ($\alpha = \beta$) совпадает с феноменологическим уравнением фиковской диффузии $\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial P}{\partial x} \right)$

только при постоянных вероятностях скачков $\alpha = \beta = \text{const}$.

Из уравнения (3) видно, что в случае концентрационной зависимости $\alpha = \alpha(P)$, при выполнении условия

$$\alpha + P \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial P} < 0, \quad (4)$$

знак производной $\partial P / \partial t$ вблизи точки экстремума меняется, что приводит к возможности аномальной диффузии с потоками примеси, направленными в сторону роста ее концентрации P . Реальная зависимость вероятности скачка может уменьшаться с ростом концентрации примеси, поскольку большинство вакантных мест в решетке будет занято атомами

примеси. Это свойственно, например, системам с ограниченной растворимостью.

Чтобы продемонстрировать результат численного расчета решения уравнения (3) в данном случае, моделируем зависимость $\alpha(P)$ функцией, определяющей постоянство коэффициента диффузии в области малых и больших концентраций примеси и выполнение условия (4) в промежуточной узкой области:

$$\alpha(P) = C_2 - C_1 \cdot \text{th}(m \cdot 2^k \cdot (P - C_3)^k),$$

где постоянные $C_{1,2}$ задают интервалы изменения функции $\alpha(P)$, постоянная C_3 определяет положение области аномальной диффузии на оси P , k, m – целые числа. Пример такой зависимости показан на рис. 2. С увеличением числа m размер области аномальной диффузии сужается.

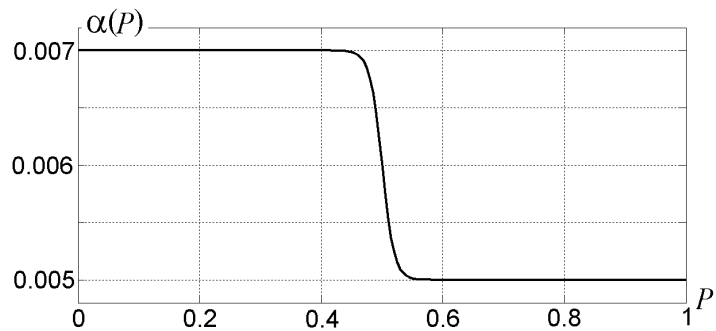


Рис. 2. Концентрационная зависимость вероятности междуузельного скачка атома примеси: $k = 1; m = 25; C_1 = 0.001; C_2 = 0.006; C_3 = 0.5$

Чтобы избежать трудностей, связанных с разным масштабам изменения пространственной и временной переменной $-x_1 \leq x \leq x_1, 0 \leq t \leq t_1$, переходим к безразмерным координатам $x \rightarrow x_1 \cdot x; t \rightarrow t_1 \cdot y$, в которых скорость протекания диффузионного процесса, определяемого уравнением (3), задается безразмерным множителем $g = (\Delta x)^2 t_1 / \Delta t (x_1)^2$. Образование и рост концентрационных кластеров происходит в малой пространственной области $x_1 < 10^{-8} \div 10^{-7}$ м за время $t_1 < 10^2 \div 10^3$ с, что позволяет произвести оценку параметра g с помощью табличных значений коэффициента диффузии D в бинарных растворах: $g > t_1 D / 2\alpha x_1^2$. На рис.3-5 приведены результаты численного решения уравнения (3) для начальной концентрационной флуктуации в виде гауссова пика в случае концентрационной зависимости $\alpha(P)$ с параметрами, указанными на рис.2., когда максимум начальной концентрационной флуктуации оказывается выше области аномальной диффузии.

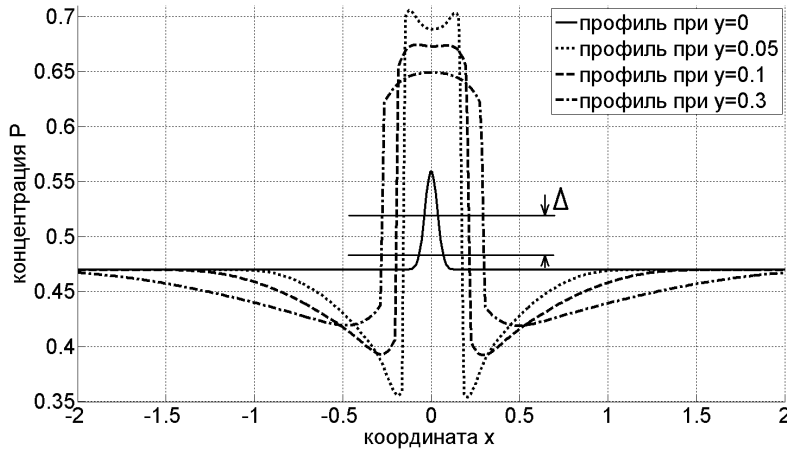


Рис. 3. Начало эволюции концентрационной флуктуации

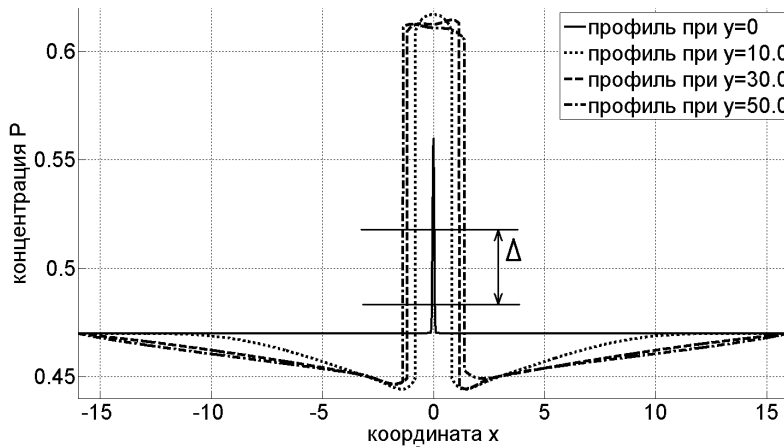


Рис. 4. Продолжение диффузионного процесса (Δ – область аномальной диффузии)

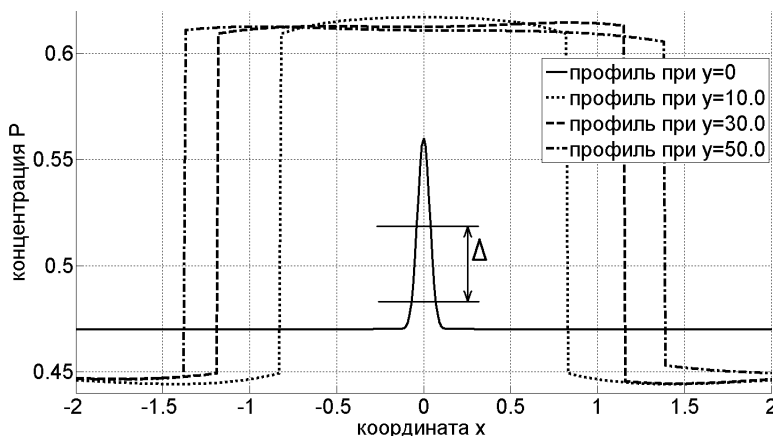


Рис. 5. Продолжение диффузионного процесса

Как видно из рис. 3-5, возникает растущий со временем концентрационный кластер с четко выраженными границами. Он быстро приобретает форму области с практически постоянным и повышенным содержанием примеси, а увеличение его размера постепенно замедляется (рис. 5), поскольку вблизи его границ концентрация уменьшена и приток примеси происходит из все более удаленных областей раствора. Величина начальной концентрационной флуктуации практически не влияет на форму и размер формирующегося кластера. Значение концентрации примеси в нем определяется функцией $\alpha(P)$, задающей концентрационную зависимость вероятности междоузельного скачка.

При дальнейшем росте кластера необходимо учесть постепенно возрастающее напряжение на его

границе, вызванное необходимостью когерентного сопряжения атомных

слоев. Это можно сделать, учитывая при решении уравнения (3) функции $Q(x,t)$, задающие влияние возникающих напряжений.

Заметим, что рассмотренный механизм роста концентрационных кластеров не требует ни изменения параметров решетки, ни учета изменения энергии сольватации атомов примеси или изменения химпотенциала на образующейся поверхности раздела. Этот эффект обусловлен исключительно концентрационной зависимостью вероятности междоузельных скачков и может быть причиной образования как зародышей новой фазы, так и спинодального распада в бинарном растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 13-08-97545 “Формирование и эволюция промежуточных упорядоченных состояний при спинодальном распаде метастабильных фаз в сплавах Mn-Cu и Fe-Mn”.

Библиографический список

1. Карякин Н.В., Федосеев В.Б. Свободная энергия твердого раствора с кластерами растворенного компонента. // ФММ. 2001. Т.91. №2. С. 22-25.
2. Скрипов В.И., Скрипов А.В. // Спинодальный распад. 1979. УФН. Т. 128, Вып. 2. С. 193-231
3. Тихонов В.И., Миронов М.А. Марковские процессы. // М.: Сов. радио. 1977. 488 с.

ФЛУКТУАЦИИ КОНЦЕНТРАЦИИ КАК ИСТОЧНИК ФИЗИЧЕСКОГО УШИРЕНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ МАКСИМУМОВ

Д.М. Левин, С.И. Архангельский, Л.В. Муравлева, Е.Г. Кузнецова

Тульский государственный университет, г. Тула, Россия, levin@physics.tsu.tula.ru

Атомы в окрестности дефекта кристаллической решетки смещены относительно положений равновесия. Это приводит к изменению интенсивности или формы Брэгговских дифракционных максимумов, возникающих при прохождении излучения через вещество. По характеру влияния на дифракционные максимумы дефекты можно разделить на две группы [1]: дефекты первой группы уменьшают интенсивность дифракционной линии, второй – вызывают ее дополнительное уширение. К числу дефектов второй группы относят ОКР - области когерентного рассеяния (микросталлиты, блоки мозаики, дефекты упаковки) и

локальные зоны микродеформации кристаллической решетки. Известно, что уширение β_s , связанное с ОКР, пропорционально $\sec\theta$, где θ - Брэгговский угол скольжения. Уширение β_d , обусловленное микродеформацией решетки, которое чаще всего связывают с равномерно распределенными дислокациями, пропорционально $\text{tg}\theta$.

В твердых растворах возможно появление еще одного вида дефектов второго типа, связанного с неоднородным распределением компонентов в решетке. Даже для идеальных условий (монокристалл, однофазный твердый раствор, отсутствие ликвации и т.п.) распределение атомов растворенного вещества в решетке будет неоднородным вследствие термодинамических флуктуаций концентрации. Целью данной работы является расчет уширения дифракционных линий из-за наличия в кристаллической решетке локальных зон флуктуаций концентрации.

Ограничим рассмотрение случаем бинарного твердого раствора замещения с кристаллической решеткой кубической сингонии. Среднее значение концентрации растворенного вещества обозначим как c , параметр решетки твердого раствора – как $a(c)$.

В общем случае угловую зависимость интенсивности дифракционной линии можно представить как $I(\theta) = I_{\max} f(\theta)$, где I_{\max} - значение функции $I(\theta)$ в максимуме, $f(\theta)$ - функция формы максимума.

Интегральной шириной дифракционного максимума является величина

$$\beta = \frac{\int I(\theta) d\theta}{I_{\max}} = \int f(\theta) d\theta. \quad (1)$$

Угол, соответствующий максимальной интенсивности дифракционной линии, можно представить как $\theta(c) = \arcsin\left(\frac{\Lambda}{a(c)}\right)$, (2)

где $\Lambda = \lambda \frac{n}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ - нормированная длина волны излучения λ , n - порядок отражения, h, k, l - индексы Миллера отражающей плоскости.

Концентрация c , стоящая в формуле (2), имеет смысл среднего значения концентрации атомов растворенного вещества в решетке растворителя. Вследствие термодинамических флуктуаций локальные значения концентрации твердого раствора c' могут отличаться от средних значений по всему объему материала. Поэтому в таких системах будут наблюдаться области с параметром решетки, отличающимся от $a(c)$ на величину, определяемую величиной локальной флуктуации концентрации $\Delta c = c' - c$.

Образование зон флуктуации концентрации является случайным процессом. Согласно теории флуктуаций [3] вероятность $dp(\Delta c)$

образования зоны флуктуации концентрации величиной Δc можно представить как

$$dp(\Delta c) = w(\Delta c)d(\Delta c) = \sqrt{\frac{1}{2\pi NkT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{T,V}} \cdot \exp \left[-\frac{N}{2kT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{T,V} (\Delta c)^2 \right] d(\Delta c), \quad (3)$$

где N – количество атомов, образующих зону, T – температура, k – постоянная Больцмана, $\mu(c)$ – химпотенциал твердого раствора.

В термодинамике твердых растворов замещения широко используется теория регулярных твердых растворов [4], в рамках которой химпотенциал бинарного твердого раствора имеет вид

$$\mu_A = \frac{d(\Delta G)}{dN_A} = \frac{1}{N} \frac{d(\Delta G)}{dc_A} = z\delta U(1-2c) + kT \ln \frac{c}{1-c}, \quad (4)$$

где δU – энергия смешения. С учетом (4) вероятность образования флуктуации концентрации (3) можно представить как

$$w(\Delta c)d(\Delta c) = \sqrt{\frac{N[1-gc(1-c)]}{2\pi c(1-c)}} \cdot \exp \left[-\frac{N[1-gc(1-c)]}{2c(1-c)} (\Delta c)^2 \right] d(\Delta c), \quad (5)$$

где $g = \frac{2z\delta U}{kT}$.

Для удобства последующих вычислений перепишем ур-ние (5) так, чтобы получить функцию плотности вероятности для концентрации c' в

явном виде: $w(c')d(c') = \sqrt{\frac{NA}{\pi}} \cdot \exp \left[-NA(c' - c)^2 \right] d(c'), \quad (6)$

где введено обозначение $A = \frac{1-gc(1-c)}{2c(1-c)}$.

Как показано в работе [2], при анализе дифракционных максимумов в кубических кристаллах наилучшей аппроксимацией функции $f(\theta)$ из ф-

лы (1) является функция Гаусса $I(\theta) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{[\theta-\theta(c)]^2}{2\sigma^2}}$, где A –

интегральная интенсивность, σ – характеристика ширины дифракционной линии. В этом случае интегральная ширина максимума по ф-ле (1), будет иметь вид $\beta = \sigma\sqrt{2\pi}$.

Рассмотрим твердый раствор с идеальной бездефектной кристаллической решеткой. В этом случае в отсутствие флуктуаций концентрации в формировании основного дифракционного максимума будет участвовать весь объем твердого раствора, и форма максимума может быть представлена как

$$I_0(\theta) = I_{0\max} \exp \left(-\frac{[\theta - \theta(c)]^2}{2\sigma^2} \right). \quad (7)$$

Ширина такого максимума будет связана только с инструментальным уширением максимума $\beta_0 = \sigma\sqrt{2\pi}$.

Образование различных зон с локальной флуктуацией концентрации твердого раствора является независимыми процессами. Поэтому форма дифракционных максимумов, образуемых при прохождении излучения через такие зоны, будет описываться ф-лой Гаусса с дисперсией σ , определяемой только инструментальным уширением. В этом случае высоту дифракционных максимумов, формируемых зонами с локальной концентрацией твердого раствора c' , можно представить как $dI_{\max}(c') = I_{0\max} w(c') dc'$, а форма максимумов – выражением

$$dI(\theta, c') = dI_{\max}(c') \exp\left(-\frac{[\theta - \theta(c')]^2}{2w^2}\right). \quad (8)$$

Формирование дифракционных максимумов, обусловленных отражением излучения в локальных зонах флуктуации концентрации, приводит к размытию основного пика, а не к появлению новых максимумов. Это означает, что формирование максимумов типа (8) происходит по единому физическому механизму и, следовательно, дисперсию w этих максимумов можно считать величиной постоянной и не зависящей от концентрации c' .

Поскольку все пики (8) имеют единую природу, их вклады в суммарный максимум можно считать аддитивными. Это означает, что суммарный дифракционный максимум, формирующийся при рассеянии излучения в твердых растворах с локальными зонами флуктуации концентрации, можно представить в виде

$$I(\theta) = \int dI(\theta, c') = I_{0\max} \int \exp\left(-\frac{[\theta - \theta(c')]^2}{2w^2}\right) w(c') dc', \quad (9)$$

или, с учетом ф-лы для плотности вероятности (6), как

$$I(\Delta\theta) = I_{0\max} \sqrt{\frac{NA}{\pi}} \int \exp\left(-\frac{\Delta\theta^2(c')}{2w^2}\right) \exp[-NA(c' - c)^2] dc', \quad (10)$$

где $\Delta\theta(c') = \theta - \theta(c')$.

Расчет ширины линии (10) β по ф-ле (1) дает результат $\beta = \sqrt{\beta_0^2 + \beta_\phi^2}$, где $\beta_\phi = \sqrt{\frac{\pi}{NA}} \left(\frac{d\theta}{dc}\right)$ - уширение дифракционной линии, обусловленное вкладом собственно флуктуаций концентрации твердого раствора. Если представить производную $\left(\frac{d\theta}{dc}\right)$ в явном виде, то выражение для уширения β_ϕ можно записать как

$$\beta_{\phi} = \sqrt{\frac{\pi}{NA}} \cdot \operatorname{tg}\theta \cdot \left(\frac{1}{a} \frac{da}{dc} \right) = \sqrt{\frac{2\pi c(1-c)}{N[1-gc(1-c)]}} \cdot \operatorname{tg}\theta \cdot \left(\frac{1}{a} \frac{da}{dc} \right). \quad (11)$$

При $N \sim 10^3$, $\operatorname{tg}\theta \sim 1$ и $\left(\frac{1}{a} \frac{da}{dc} \right) \sim 5 \cdot 10^{-2}$ оценка уширения β_{ϕ} дает значения $\beta_{\phi} \sim (3...5) \cdot 10^{-3}$, что вполне соответствует обычно наблюдаемым величинам вкладов в уширение, создаваемым внутренними напряжениями или блочностью кристаллической структуры. Очевидно, что эффект от влияния флуктуаций концентрации на общее уширение дифракционных максимумов является значимым и как источник неисключенной систематической погрешности может оказать существенное влияние на оценку значений плотности дислокаций, рассчитанной для твердых растворов традиционным образом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 16-42-710770.

Библиографический список

1. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука. 1967. 336 с.
2. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
3. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 3: Теория неравновесных систем. М., "Едиториал УРСС", 2003. 448 с.
4. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978. 352 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ ЖЕЛЕЗА

Р.Н. Ростовцев

Тульский государственный университет, г. Тула, Россия, romarost@rambler.ru

Металлические сплавы на основе железа были и остаются наиболее распространенными техническими материалами. Для получения сталей и других железных сплавов с определенными технологическими характеристиками применяют различные виды механической, термической и химической обработки. Часто материал в результате этих воздействий оказывается в состоянии, далеком от равновесия (например, в

метастабильном или закаленном неравновесном состоянии). Во многих случаях сильное отклонение от равновесия необходимо для реализации желаемых эксплуатационных свойств: высокой механической прочности, коррозионной стойкости, необычных магнитных и электрических свойств, сверхпластичности, аномальной упругости и других. Для практики очень важным является вопрос о сохранении комплекса физических и механических свойств подобных материалов в условиях эксплуатации и при возможной термообработке.

Термодинамические исследования неравновесных сплавов дают возможность судить об их относительной устойчивости, склонности к релаксации, изменении их состояния и, как следствие, технологических характеристик. Одной из основных величин, определяемых при таких исследованиях, является термодинамическая активность (a_A) компонента А в сплаве А-В или изменение химического потенциала этого компонента относительно стандартного состояния (чистого металла) $\Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^\circ = RT \ln a_A$ (где μ_A и μ_A° – химические потенциалы компонента А в сплаве и чистом металле соответственно; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура). Для неравновесного сплава термодинамическая активность (далее будем называть просто активностью) включает в себя избыточную по сравнению с равновесным сплавом того же состава величину, связанную с целым набором разнообразных характеристик системы: плотностью макродефектов, повышенной концентрацией точечных дефектов, наличием внутренних напряжений, энергией межфазных границ и пр.

Одним из наиболее распространенных и точных методов экспериментального определения активности компонентов твердых сплавов является метод электродвижущих сил (ЭДС) [1], который основан на измерении ЭДС концентрационных (относительно электродов) электрохимических элементов типа:

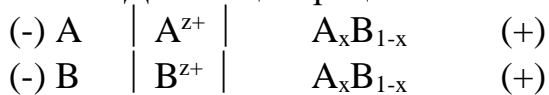


Потенциалобразующим процессом здесь служит обратимый электрохимический перенос при постоянной температуре компонента А из чистого металла в сплав состава $A_x B_{1-x}$. Измеряемая величина ЭДС (E) при температуре T прямо связана с химическим потенциалом компонента А в сплаве и его термодинамической активностью a_A относительно чистого компонента А как стандартного состояния: $\Delta\mu_A = RT \ln a_A = -zFE$, (где z - заряд переносимого иона; F – число Фарадея).

Принято считать, что если величина измеряемой ЭДС воспроизводится и не изменяется при постоянной температуре, не зависит от концентрации электролита, формы и размеров электродов, то элемент работает обратимо и измеренные величины ЭДС могут использоваться для термодинамических расчетов. В эксперименте уделяется особое внимание

тщательной проверке полученных значений ЭДС на соответствие их истинной “термодинамической” величине (измерения относительно других, независимых электродов и проверка полученных величин на взаимосогласованность, сравнение с уже известными данными для других систем и т.д.). Однако в случае неравновесных сплавов метод ЭДС, предполагающий проведение измерений при достаточно высоких температурах, становится непригодным вследствие быстрой релаксации и распада метастабильных фаз с потерей служебных характеристик материалом.

Одной из немногих возможностей проведения термодинамических исследований неравновесных сплавов является использование варианта метода ЭДС – метода мгновенного фиксирования ЭДС (МФЭ). Впервые метод МФЭ был опробован японскими учеными К. Окаджима и Х. Сакао [2,3]. В основе метода МФЭ лежит предположение о том, что значение ЭДС, которое устанавливается в момент касания электродов и электролита (при замыкании цепи) соответствует равновесной “термодинамической” величине. Это предположение оправдано высокой скоростью установления электродных потенциалов в электрохимических системах с солевыми электролитами. Экспериментальная процедура метода МФЭ сводится к быстрой (в течение нескольких секунд или долей секунды) регистрации величины ЭДС концентрационных элементов типа:



где А – электроотрицательный, а В – электроположительный (то есть более “благородный”) компоненты сплава $A_x B_{1-x}$; A^{z+} и B^{z+} - ионы потенциалобразующего компонента в растворе электролита. Не останавливаясь на подробностях методики, можно отметить, что главными преимуществами метода МФЭ являются возможность проведения исследований при низких температурах и использования водных растворов солей в качестве электролитов, что выгодно отличает его от “классического” метода ЭДС.

Методом мгновенного фиксирования ЭДС нами была исследована активность железа в мартенситных и аустенитных сплавах железо-никель. Первоначально попытки использования водных растворов электролитов в элементах типа:



оказались неудачными. Величины ЭДС элементов (1) были аномально высокими, не имеющими физического смысла. На наш взгляд, это могло быть следствием протекания разных электрохимических процессов на стандартном (чистое железо) и исследуемом (сплав) электродах.

В литературе имелись сведения об отсутствии пассивации железа в безводных спиртах [4], поэтому мы в качестве электролитов использовали

растворы высушенного хлорида железа в этиловом и бутиловом спиртах, предварительно обезвоженных кипячением с магниевой стружкой и кристаллическим йодом по методике, приведенной в справочнике [5]. Непосредственно перед началом измерений из электролита удаляли растворенный кислород продуванием через ячейку аргона спектральной чистоты. Корректность новой методики определения активности железа была подтверждена измерениями ЭДС для сплавов железо-теллур, для которых имеются надежные, независимо полученные термодинамические данные [6].

Активность железа определяли по разработанной методике в ряде образцов неравновесных сплавов Fe_xNi_{1-x} с мартенситной структурой, содержащих 67,8-97,0 % Fe (ат.), и в двух образцах с аустенитной структурой (67,8 и 71,3 % Fe (ат.) при комнатной температуре (294 К). Полученные данные приведены в таблице.

Таблица

Значения термодинамической активности железа в мартенситных и аустенитных сплавах железо-никель в зависимости от состава

Состав, %Fe(ат.)	97,0	94,0	91,0	87,7	79,0	76,0	71,3	67,8	71,3	67,8
Доля мартенс. фазы (ξ)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,92	0,85	0	0
a_{Fe} , в наст. работе	0,93	0,86	0,73	0,71	0,68	0,67	0,65	0,61	0,21	0,16
a_{Fe} , по данным [7] при 1200 К	-	-	0,86	-	0,76	0,73	0,69	0,65	0,69	0,65

Примечание: Заметим, что активность железа в чистом металле по определению равна единице ($a_{Fe}^0=1$). Во второй строке таблицы даны величины ξ - доли мартенситной фазы в образцах, определенные методом рентгенофазового анализа. В двух последних столбцах ($\xi=0$) приведены значения активности железа (a_{Fe}) в сплавах с аустенитной структурой. В последней строке даны обобщенные литературные данные [7], полученные методом гетерогенных равновесий при температуре 1200 К.

Неравновесные мартенситные сплавы при комнатной температуре характеризуются повышенными величинами активности железа, приближающимися к высокотемпературным значениям [7]. Особенно заметна разница в активностях для мартенситных и аустенитных сплавов двух последних составов. Мартенсит в отличие от аустенита обладает повышенной концентрацией дефектов кристаллического строения и значительными упругими напряжениями, возникающими в ходе мартенситного превращения. Дополнительные вклады в величину его

свободной энергии, связанные с деформацией и напряжениями, как раз и приводят к повышению активности железа в мартенсите по сравнению с аустенитом.

Таким образом, применение разработанной методики дает возможность определять активность железа в неравновесных сплавах при комнатной температуре и судить о влиянии различных факторов при их технологической обработке на термодинамические свойства [8].

Библиографический список

1. Гейдерих В.А., Васильева И.А., Никольская А.В. Применение метода электродвижущих сил для исследования термодинамических свойств соединений переменного состава // Соединения переменного состава / Под ред. Б.Ф. Ормонта. - Л.: Химия, 1969. - С. 210-261.

2. Okajima K., Sakaо H. On the New Method of Determination of the Activities in Molten Alloys - The Touch Instant EMF-Method // Trans. Japan. Inst. Metals. - 1968. - V. 9. - № 1. - P. 47-58.

3. Okajima K. Touch Instant Electromotive Force Method Determining Activities of Liquid Alloys // Memor. Nagoya Univer. - 1989. - V. 41. - № 2. - P. 209-279.

4. Агладзе Т.Р. Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Коррозия и защита от коррозии. - М.: Химия, 1982. - Т. 9. - С. 73.

5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. - М.: Мир, 1976. - С. 443.

6. Кубашевский О., Олкокк С. Металлургическая термохимия. - М.: Металлургия, 1982. - С. 224.

7. Hultgren R., Desal P., Hawkins D., Glaiser M., Kelley K. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys // Amer. Soc. Metals.- Ohio: Met. Park, 1973. - P. 847.

8. Р.Н. Ростовцев. Термодинамический анализ неравновесных состояний металлических сплавов / - Тула: Гриф К, 2012. - 104 с.

СЕКЦИЯ 6. МОДЕЛИРОВАНИЕ В БИОЛОГИИ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРОФИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЭЛЕМЕНТОВ ЭНТОМОФАУНЫ

А.А. Короткова, Н.П. Булухто, С.Н. Мамонтов, М.С. Дубинин

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, korotkova123@mail.ru

Трофические отношения являются одной из наиболее важных характеристик экосистем различного ранга, а также их компонентов. Моделирование трофической структуры позволяет оценить степень значимости отдельных трофических групп, а также спрогнозировать динамику исследуемой системы при каких-либо изменениях. Наиболее популярным в биологических исследованиях является моделирование трофической структуры водных сообществ. Изучение трофических связей внутри энтомокомплексов с использованием регрессионных моделей проведено нами ранее для урбанизированных экосистем на примере г. Тулы (Короткова, Булухто, Мамонтов, 2011).

Целью данного исследования стало использование регрессионного анализа для моделирования трофической структуры энтомофауны природных и урбанизированных экосистем, а также выявление взаимного влияния групп насекомых.

В качестве исходного материала были использованы результаты изучения видового разнообразия и кормовой специализации насекомых нескольких модельных участков, отличных по степени антропогенного воздействия. В качестве наименее нарушенных экосистем были взяты леса Тульских засек и прилегающие к ним лесные массивы в Одоевском, Суворовском, Щекинском, Ленинском районах Тульской области. На этих территориях проводилось изучение ксилофильных жесткокрылых. Так же был изучен весь комплекс насекомых, обитающих в зоне расположения ЛЭП в окрестностях г. Тулы, что стало примером естественных сообществ, находящихся под воздействием техногенного фактора. Примером наиболее антропогенно трансформированных послужили экосистемы г. Тулы, для которых был выявлен видовой состав и трофический преферендум насекомых. Включение в модель сведений по насекомым столь разнородных территорий основано на предположении, что таким образом будет достигнута достоверность модели и реалистичность трактовки взаимного влияния трофических групп насекомых друг на друга.

Все насекомые были разделены на общеизвестные трофические группировки: фитофаги, зоофаги, миксофаги, сапрофаги, мицетофаги, паразиты. Согласно общему принципу системного подхода при

моделировании было сделано допущение, что трофические связи в основном определяются взаимным влиянием этих групп. Количественная оценка проводилась по видовому разнообразию (количеству видов). В целом выявлено 1715 видов насекомых, что позволяет говорить о репрезентативности первичных данных. Для составления моделей использована программа Statistica6.0.

Между количеством видов большинства трофических группировок насекомых существует тесная взаимосвязь, поскольку коэффициенты парных корреляций достаточно высоки и лежат в пределах от 0,664 до 0,912 (таблица 1).

Таблица 1

Матрица парных коэффициентов корреляции R

Количество видов	фитофаги	зоофаги	миксофаги	сапрофаги	мицетофаги	паразиты
фитофаги	1	0,89	0,672	0,775	-0,281	0,912
зоофаги	0,89	1	0,781	0,844	-0,241	0,911
миксофаги	0,672	0,781	1	0,777	0,287	0,664
сапрофаги	0,775	0,844	0,777	1	0,149	0,756
мицетофаги	-0,281	-0,241	0,287	0,149	1	-0,297
паразиты	0,912	0,911	0,664	0,756	-0,297	1

Исключение составляют варианты парных корреляций с участием видового обилия мицетофагов, которые лежат в пределах от -0,297 до 0,287. Несмотря на значительную разницу с остальными значениями матрицы и отрицательные величины, эти коэффициенты демонстрируют наличие корреляции, хотя и слабой, между видовым обилием мицетофагов и насекомых других трофических групп. Объяснением может служить небольшое видовое обилие насекомых, питающихся грибами, и их достаточно жесткая специализация по питанию.

Для анализа взаимодействия различных групп энтомофауны в трофическом аспекте построены регрессионные модели для каждой трофической группы отдельно (таблица 2).

Все модели характеризуются достаточно высоким значением коэффициентом множественной корреляции R и коэффициентом детерминации R^2 , что свидетельствует об их достоверности. Статистический уровень значимости $p < 0,00015$.

Таблица 2

Регрессионные модели трофических связей компонентов энтомокомплекса (по видовому обилию)

Трофическая группа	Уравнение регрессии	Коэффициент множественной корреляции, R)	Оценка модели (коэффициент детерминации, R ²)
Фитофаги X ₁	$X_1 = -0,173X_2 + 0,242X_3 + 0,348X_4 - 0,277X_5 + 0,564X_6$	0,93263898	0,86981547
Зоофаги X ₂	$X_2 = -0,057X_1 + 0,438X_3 + 0,418X_4 - 0,373X_5 + 0,245X_6$	0,97845646	0,95737704
Миксофаги X ₃	$X_3 = 0,225X_1 + 1,241X_2 - 0,441X_4 + 0,675X_5 - 1,137X_6$	0,93765271	0,87919261
Сапрофаги X ₄	$X_4 = 0,310X_1 + 1,140X_2 - 0,425X_3 + 0,602X_5 - 0,104X_6$	0,94013678	0,88385717
Мицетофаги X ₅	$X_5 = -0,359X_1 - 1,473X_2 + 0,942X_3 + 0,874X_4 + 0,086X_6$	0,91184559	0,83146239
Паразиты X ₆	$X_6 = 0,504X_1 + 0,668X_2 - 0,131X_3 - 0,104X_4 + 0,059X_5$	0,94005523	0,88370383

Общепризнанным является тот факт, что регрессионные методы позволяют выявить только количественные показатели существующих зависимостей без анализа причинно-следственных связей. Тем не менее, ранее нами было показано (Короткова, Булухто, Мамонтов, 2011), что значения стандартизированных β -коэффициентов могут отражать в некоторых случаях и качественную сторону между видовым обилием насекомых тех или иных трофических групп.

Обратная связь между количеством видов насекомых-фитофагов и насекомых-зоофагов (таблица 2) очевидна, поскольку вторые питаются первыми и существенно снижают их численность. Также отрицательная связь выявлена для фитофагов и мицетофагов, обнаруживающих в некоторых случаях конкурентные отношения. Изученные нами ксилофильные жуки из группы мицетофагов селятся на деревьях зараженных грибами (трутовики, гнили и т.д.) или в самих древесных грибах, а некоторые сами заносят грибы в ходы и выращивают их для питания личинок. При этом та часть древесины (ствола), которая поражена грибом, становится малопригодна или непригодна для обитания фитофагов.

Отрицательное влияние видового обилия миксофитофагов на таковое сапрофагов объясняется их конкуренцией за пищу. Насекомые-сапрофаги являются, по-видимому, регуляторами количества видов сапрофагов, что отражается в отрицательном β -коэффициенте модели.

Видовое обилие основных трофических групп насекомых оказывает положительное влияние на количество видов сапрофагов и паразитов, предоставляя им обширную кормовую базу.

В целом, составленные регрессионные модели достаточно полно отражают характер пищевого взаимодействия основных трофических группировок насекомых.

Библиографический список

1. Короткова А.А., Булухто Н.П., Мамонтов С.Н. Анализ трофической структуры энтомокомплексов с использованием регрессионных моделей // Многомасштабное моделирование структур и нанотехнологии: Материалы междунар.науч.-практ. конф., посвященной 190-летию со дня рождения акад. П.Л. Чебышева, 100-летию со дня рождения акад. С.В. Вонсовского и 80-летию со дня рождения чл.-кор. В.А. Буравихина. – Тула: Изд-во Тул.гос.пед.ун-та им. Л.Н. Толстого, 2011. – С. 200-203.

БИОМАТЕМАТИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ РАЗВИТИЯ И ФОРМООБРАЗОВАНИЯ ЗУБОЧЕЛЮСТНОЛИЦЕВОЙ СИСТЕМЫ ЧЕЛОВЕКА

А.И. Постолаки

Государственный университет медицины и фармации
Николае Тестемицану, г. Кишинев, Республика Молдова,
dentalife@list.ru

При внимательном изучении анатомо-гистологической структуры биологических тканей, мы обнаруживаем разнообразные криволинейные поверхности, напоминающие спирали, которые образуются во время роста и формирования органов, что обусловлено функциональной целесообразностью и экономичностью расхода живого строительного материала (рис. 1) [1,2,3,4].

Для неколлагеновых микрофибрилл органической матрицы эмали зубов характерно чередование сужений и расширений по ходу волокон. Неорганическая часть, состоящая из кристаллов гидроксиапатита, повторяет контуры матрицы во время роста кристаллов по протеиновым молекулам, что является причиной их волнообразной формы. Сужающийся сегмент эмалевой призмы можно представить в форме гиперболоида вращения, при условии, что ее криволинейная поверхность близка к гиперболе, которая образуется при вращении гиперболы вокруг оси,



Рис. 1

а расширяющийся сегмент в форме параболоида вращения, как результат вращения параболы вокруг оси (рис. 2а).

Столь сложная поверхность способна организоваться в единое целое во время роста эмалевых призм путем их "скручивания" в спиралевидную пружину. Принято считать, полосы или линии Ретциуса (ЛР) появляются вследствие периодически усиливающегося и ослабляющегося процесса минерализации эмали. На поперечном шлифе они располагаются концентрическими кольцами, а на продольном – направлены под углом 15-30° к эмалево-дентинной границе, что, в итоге, приводит к формированию "биокомпозита" со специфическими механическими свойствами (рис. 2б). Архитектоника эмалевых призм представлена отдельными секциями высотой 20 мкм, объем которых расширяется в направлении от эмалево-дентинной границы к поверхностному слою эмали (рис. 2в) [1]. Из строительной механики известно, что подобный тип конструкции обеспечивает экономию материала, легкость и прочность благодаря вертикальным армирующим элементам, расположенным с определенным углом наклона.

Спиральные симметрии широко распространены в природе, где спираль проявляет себя как эталон компактности. Как указывает Н.А. Заренков (2009) "из обширного разнообразия математических спиралей натуралистами освоены архимедова (арифметическая) и логарифмическая спирали.

Это отнюдь не означает непригодность для биосимметрии прочих спиралей" [2]. Так, при изучении более 65 гипсовых диагностических

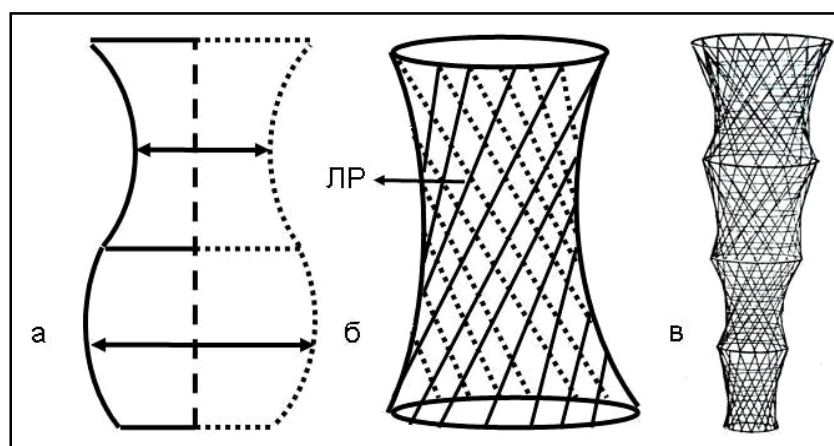


Рис. 2. Геометрическая объемная модель эмалевой призмы (А. Постолаки, 2014)



Рис. 3. Гипсовые модели верхней челюсти. Особенности формы зубоальвеолярных отростков и твердого неба в сагиттальной плоскости у пациентов с физиологическими типами прикусов. Основные виды плоских кривых (спиралей) установленные в форме верхней челюсти при физиологических типах прикусов. (Схема по А. Постолаки, 2013; Фото А. И. Постолаки, 2013)

моделей верхней челюсти полученных у пациентов в возрасте 18-55 лет, нами было установлено проявление 3 основных типов спиралей в форме твердого неба: 1) спираль гиперболическая; 2) спираль "жезл"; 3) спираль логарифмическая (рис. 3).

Из ортопедической стоматологии известно о, так называемой, окклюзионной кривой Шпее, которая представляет собой линию,

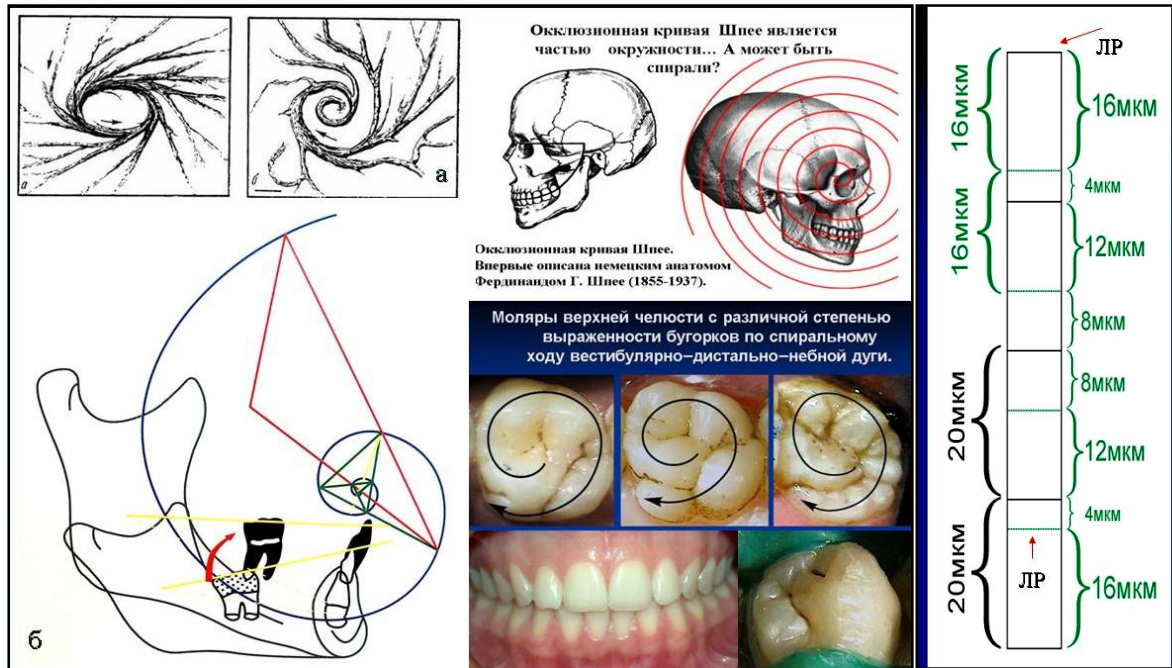


Рис. 4. Спиральная биосимметрия и золотая пропорция в развитии и формировании зубочелюстнолицевой системы человека. Процесс роста (20 мкм) и кальцинированные микрослои (линии Ретциуса – 16 мкм; 4+12=16 мкм) эмалевых призм. (Схема по А. И. Постолаки, 2014)

проходящую по окклюзионной поверхности зубов в боковой проекции, и направлена выпуклостью вниз с самой глубокой точкой в области первых моляров, обеспечивая устойчивость и оптимальное функционирование зубных рядов. Принято считать, что центр окружности, частью которой является эта кривая, расположен в середине глазной орбиты. Она впервые описана немецким анатомом и эмбриологом Ф. Шпее (Ferdinand Graf von Spee, 1855–1937), который изучал особенности анатомического взаимоотношения между зубами человека в сагиттальной плоскости (рис. 4). Вполне вероятно, что сагиттальная окклюзионная кривая, является не частью окружности, а спиралью роста. В 1939 г. Шур и Гофман описали кальцинированные микрослои в эмали и дентине зубов ряда животных, от рыб до человека. Оказалось, что они располагаются с удивительной правильностью, а ширина между отдельными слоями (линиями Ретциуса) в эмали зубов всегда равнялась 16 мкм. Густафсон (1959) назвала линии Ретциуса функциональными, так они соответствуют периодам покоя в деятельности адамантобластов. Линии Ретциуса характеризуются уменьшенным отложением солей кальция в веществе эмалевых призм и связаны с процессом формирования изгибов последних. Когда длина вновь образовавшихся призм достигает 20 мкм, они начинают, также как и окружающее их межпризматическое вещество, пропитываться солями извести. Там, где линии пересекают призмы под острым углом, их поперечная исчерченность резко усиливается. Процессы роста и

обызвествления эмалевых призм на органической строге генетически тесно связаны между собой, что подразумевает наличие между ними определенного соотношения, которое бы описывалось языком математики [1]. Согласно представленным данным числовой ряд условно выглядит так: $16 / 4 : (20) : 12 / 8 : (20) : 8 / 12 : (20) : 4 / 16 : (20) : 16 / 4 : (20) \dots$ Это означает, что вершину каждой 4-ой призмы пересекает линия Ретциуса, а соотношение чисел $16 / 4 : (20) : 12$ можно представить как $32/20$, которое приближается к "золотой пропорции" 1,618 (рис. 4).

Таким образом, процессы развития и структурной организации зубочелюстнолицевой системы человека подчиняются общим законам гармонии в Природе, что отражается и на уникальных биомеханических свойствах тканей и органов на микро- и макроуровне.

Библиографический список

1. Гемонов В.В., Лаврова Э.Н., Фалин Л.И. Развитие и строение органов ротовой полости и зубов: Учебное пособие для студентов стом. вузов (фак-ов). М.: ГОУ ВУНМЦ МЗ РФ. 2002. 256 с.
2. Заренков Н.А. Биосимметрия. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ". 2009. 309 с.
3. Постолаки А. О проявлении "золотого сечения", "чисел Фибоначчи" и "закона филлотаксиса" в природе, в строении организма и зубочелюстной системы человека. "Академия Тринитаризма", М., Эл № 77-6567, публ. 15452, 05.08.2009.
4. Стахов А., Слученкова А., Щербаков И. Код да Винчи и ряды Фибоначчи. – СПб.: Изд-во "Питер", 2007. 320 с.

ПРИРОДОПОДОБНАЯ НАНОТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ

М.А. Сидоров

Российская академия естественных наук, г. Москва, Россия, energy1939@mail.ru

БИОЭНЕРГЕТИКА: НОВЫЕ ПОДХОДЫ

Клетки растений аккумулирует не только световую, но и тепловую энергию. Когда световой энергии мало, – они при фотосинтезе перекачивает и использует для нужд своей биоэнергетики возобновляемую солнцем, рассеянную в окружающей среде низкопотенциальную тепловую энергию [1].

Известная универсальность процесса биогенерации электроэнергии белковыми ферментами клеток всего живого [2] позволяет предположить, что и клетка животного и человека, возможно, в ходе своего, обычно

"темнового", процесса биогенерации электроэнергии, также аккумулирует тепловую энергию окружающей среды.

Поскольку наноструктуры – это естественный уровень организации живого и неживого, мы можем видеть точку конвергенции, в которой молекулярная биология предоставляет свои идеи и компоненты нанотехнологии, в то время как нанотехнология обеспечивает новые инструменты и методы для исследования фундаментальных процессов клеточной биологии и их возможного моделирования [3].

Такой синтез знаний и методов был использован при создании новой, отличной от электрохимической теории Митчела [4], модели механизма нанобиогенерации электроэнергии наноструктурами внутренних мембран митохондрий клеток животных и человека [5], идущей с высокой квантовой и энергетической эффективностью [6].

НАНОБИОФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Действительно, участвующие в биогенерации электроэнергии белковые комплексы мембран митохондрий наноразмерные – от 10 до 100 нм.

Данные исследований отечественных и зарубежных биохимиков показывают, что электронно-транспортная цепь (ЭТЦ) этих мембран включает три главных и много более метких наноразмерных белковых кластеров [4], которые отделены друг от друга асимметричными (с разделенными зарядами), потенциальными энергетическими наноразмерными барьерами. По сути ЭТЦ – это встроенный в проводящие электроны белковые наноструктуры периодический, асимметричный нанобарьер.

В нанопроводнике электроны проводимости обычно находятся в состоянии непрерывного хаотического движения, обладая волновыми свойствами и вполне определенными скоростями (энергиями) характерными для химической природы атомов этого нанопроводника.

В процессе же переноса обладающих волновыми свойствами электронов в наноструктурах внутренних мембран митохондрий, в результате разделения зарядов и создания, тем самым, разницы электрических потенциалов на асимметричных нанобарьерах, в ЭТЦ создается электрический ток, способствующий разделению зарядов также и на отдельной, сопряженной мембране (еще один асимметричный нанобарьер), преобразующей концентрирующуюся здесь электрическую энергию в химическую – запасаемую в молекуле АТФ, и расходуемую на синтез необходимых клетке белков.

Таким образом, в замкнутой на сопряженную мембрану (наноконденсатор электроэнергии) ЭТЦ с помощью проводящих электроны белковых комплексов (наноструктур) и встроенных в них асимметричных нанобарьеров идет, по существу, преобразование

хаотического движения электронов проводимости в однонаправленное – электрический ток.

Математическая модель нанобиофизического механизма этого процесса генерации электроэнергии, в результате разделения зарядов на ассиметричных нанобарьерах ЭТЦ, разработана на основе решения уравнения Шредингера, данного Вентцелем, Крамерсом и Бриллюэном.

Расчеты на основе этой математической модели показали, что на встроенном в замкнутый нанопроводник ассиметричном нанобарьере, при создании у него соответствующей формы, можно получить вполне определенную разность электрических потенциалов, представляющих собою самопроизвольно создаваемое на нанобарьере дополнительное электрическое поле. Применительно к одной из простейших форм нанобарьера, при кинетической энергии электрона 4 эВ и высоте нанобарьера 2 эВ, создаваемое на нем напряжение составит около 0,103 В [7].

Таким образом, преимущественно однонаправленное, в создаваемых условиях, самопроизвольное движение электронов проводимости, обладающих всегда вполне определенными значениями энергий, происходит только тогда, когда к нанобарьеру приложена дополнительная разность потенциалов. Она, с одной стороны, повышает скорость движения электронов и, тем самым, увеличивает длину их свободного пробега в нанопроводнике, а, с другой, уменьшает высоту потенциального нанобарьера, делая его более прозрачным для электронов [7,].

Так как электроны проводимости в нанопроводнике всегда находятся в состоянии непрерывного движения, обладая волновыми свойствами и определенными скоростями (энергиями), характерными для химической природы нанопроводника, то постороннего (внешнего) воздействия, возбуждения ассиметричного нанобарьера не требуется. Такие нанобарьеры будут всегда, в условиях преимущественно одностороннего движения электронов (электрического тока) в замкнутом нанопроводнике, находиться в состоянии спонтанного возбуждения. В этих условиях вся такая система будет всегда стремиться к своему наивероятнейшему состоянию – однонаправленному движению электронов [7].

Однако, если ширина нанобарьера будет несоизмеримо велика по отношению к длине свободного пробега электронов, то не проявится эффект самопроизвольного преимущественного движения электронов (создания электротока) в нанопроводнике.

Создание преимущественно одностороннего движения электронов обеспечивает также работу системы по переносу энергии и использованию тепла окружающей среды.

Нанобиоэнергетическая модель механизма генерации электроэнергии объясняет использование системой (как и клеткой животного и человека)

тепловой энергии окружающей среды тем, что электрон, встретив на своем пути асимметричный, потенциальный энергетический нанобарьер, теряет часть своей энергии (скорости) на преодоление его верхнего уровня, скатываясь же, образно говоря, с другого, меньшего, нижнего уровня, приобретет ее значительно меньше. Однако, оказавшись за нанобарьером в том же нанопроводнике, в каком он был до прохождения нанобарьера, электрон неминуемо, в силу своей химической природы, должен будет изменить, увеличить свою энергию (скорость) – приобрести ее прежнее значение.

Это увеличение энергии (скорости) электрона может произойти только за счет поглощения им необходимого (недостающего для продолжения движения с прежней скоростью) количества энергии путем многократного взаимодействия с другими атомами и электронами нанопроводника, которые, в свою очередь, пополнят ее, видимо, за счет возобновляемой тепловой энергии окружающей среды [7], [8].

Никакого нарушения закона сохранения энергии здесь нет. Сколько было взято при этом процессе тепловой энергии из окружающей среды, ровно столько же выделится ее в активных потребителях генерируемой электроэнергии.

Таким образом, на основе "принципа асимметричного нанобарьера" и новой нанобиофизической модели механизма генерации электроэнергии клетками животных и человека разработана теория управления движением зарядов (электронов) в замкнутой нанопроводящей с совершенной, монокристаллической структурой цепи (с большой длиной пробега электронов), и со встроенными в нее (для повышения эффективности системы) n асимметричных, потенциальных энергетических нанобарьеров (периодический нанобарьер). Эта теория может быть использована при разработке новых, перспективных, безопасных и особо эффективных (как и сама живая клетка) нанотехнологий для электроэнергетики.

Ведутся исследования в этом направлении и за рубежом. В Национальном институте стандартов и технологий - NIST (США), например, разработали математическую модель электрической клетки угря [9].

УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ НАНОТЕХНОЛОГИИ

Необходимые условия возможной реализации нанотехнологии для электроэнергетики: создание нанопроводника с максимальным уменьшением его поперечного сечения, вплоть до размеров атома, и с монокристаллической структурой, обеспечивающей наибольшую величину длины свободного пробега зарядов (электронов); разработка современных методов получения асимметричных (полупроводниковых), потенциальных энергетических нанобарьеров (наногетероструктур).

Ширина таких нанобарьеров (наногетероструктур) должна быть соизмерима с длиной пути свободного пробега электронов (10^{-6} см), в монокристаллах она может быть меньше (10^{-4} см), а их малая высота соответствовать малой величине запорного напряжения.

В качестве токонесущего элемента (нанопроводника), возможно, использование нанотрубок или двумерного кристалла графена.

Общий принцип создания асимметричных нанобарьеров – сочетание химически разнородных атомов (или двумерных монокристаллов), энергетические уровни (работы выхода) внешних электронов которых отличаются на значительную величину[7].

В лаборатории А. Гейма в Манчестерском университете (Великобритания) в среде инертного газа получены стабильные на воздухе, расположенные слоями, один над другим, различные 2D материалы, Блоки из подобных материалов с заданными свойствами будут служить, по мнению исследователей, стандартными гетероструктурами для различных устройств, в том числе, возможно, и легких батарей для мобильного аккумулирования энергии [10].

ВЫВОДЫ

Таким образом, разработана нанобиофизическая (нанобиоэнергетическая) и математическая модель механизма нанобиогенерации электроэнергии, разработана теория управления движением зарядов (электронов) в замкнутой нанопроводящей цепи, а на их основе - нанотехнология для новой электроэнергетики. Имеются или создаются двумерные кристаллы и другие наноструктуры, которые могут стать основой для реализующей эту нанотехнологию замкнутой экспериментальной схемы принципиально нового, дружественного природе и особо эффективного (как и сама живая клетка), автономного энергетического устройства – наноэлектрогенератора (iEnergyNano).

Наноэлектрогенераторы (iEnergyNano) могут стать одним из элементов чипа содержащего их миллионы. Из этих чипов, как из кубиков, соединяя их соответствующим образом, можно будет создавать схему портативной электробатареи (iEnergy), для использования (вместо химических батареек и аккумуляторов) в сотовых телефонах, ноутбуках и других мультимедийных устройствах, а в будущем, возможно, в электромобилях и домашних электростанциях.

Библиографический список

1. Комиссаров Г.Г. Фотосинтез: физико-химический подход. // Изд.2, стереот. М., 2006.
2. Скулачев В.П. Энергетика биологических мембран. // М., Наука, 1989.

3. Сидоров М.А. О механизме генерации электроэнергии живой клеткой. // М., 2002.
4. Виноградов А.Д. // Биохимия. 2001, т. 66, вып. 10, С. 1346.
5. Сидоров М.А. О нанофизической модели механизма генерации электротока дыхательной цепью митохондрий // III съезд биофизиков России. 24-29 июня 2004 г. Воронеж. Тезисы докладов. Том II, С. 455.
6. Скулачев В.П., Шувалов В.А. Фотосинтез и молекулярная энергетика. // Вестник РАН, 2006, т. 76, № 5, С. 437-443.
7. Ощепков П.К. Избранное // ФГБОУ ВПО "Ижевский государственный технический университет", 2014. С. 232, 235, 257, 260-266.
8. Сидоров М.А. Нанофизическая модель генерации электроэнергии дыхательной цепью митохондрий живой клетки // Нанотехника – Nanotechnics (2008), № 2. С. 83-87.
9. Jian Xu and David A. Lavan. Designing artificial cells to harness the biological ion concentration gradient // Nature Nanotechnology 3, 666-670 (2008).
10. Y. Cao, A. Mishchenko, G.L. Yu, K. Khestanova, A. Rooney, E. Prestat, A.V. Kretinin, P. Blake, M.B. Shalom, G. Balakrishnan, I.V. Grigorieva, K.S. Novoselov, B.A. Piot, M. Potemski, K. Watanabe, T. Taniguchi, S.J. Haigh, A.K. Geim, R.V. Gorbachev. Quality heterostructures from two dimensional crystals unstable in air by their assembly in inert atmosphere // Nano Letters, 2015.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО СЕЛЕНА НА ЕСТЕСТВЕННЫЙ ПАТОМОРФОЗ ФИБРОЗНО-КИСТОЗНОЙ БОЛЕЗНИ

М.Ю. Смирнова

Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Рязанский государственный медицинский университет имени академика И.П. Павлова" Министерства здравоохранения Российской Федерации.
г. Рязань, Россия, rzgmu@rzgmu.ru, mariya.smirno2011@yandex.ru

Немного о селене: селен (Se) - металлоид, входящий в VI группу периодической системы Менделеева, один из 19 жизненно необходимых для человека элементов. Был открыт в 1817 году выдающимся шведским химиком Йенсеном Берцелиусом.

Источники селена: зерновые, мясо, в меньшей степени рыба, молоко. В процессе кулинарной обработки мясных продуктов потерь селена практически не происходит. Суточная потребность 30-75 мкг.

До 1957 года селен рассматривался лишь как токсичный компонент пищи, описывались многочисленные случаи отравлений селеном и его соединениями. Безусловно, соединения селена являются высокотоксичными, но малые дозы селена необходимы животным организмам. Дело в том, что селен является биологически активным микроэлементом, входит в состав ряда гормонов и ферментов, и в наст. время считается одним из 4-х главнейших компонентов неферментативного пути антиоксидантно-антирадикальной системы защиты организма. В принципе, регуляция антиоксидантных процессов является наиболее изученной функцией селена. Также в последнее время активно изучается влияние селена на развитие онкопатологий и препараты селена предлагаются к использованию в составе комплексной терапии при лечении многих заболеваний (в том числе онкологических). Итак, чуть подробнее остановимся на роли селена в организме.

Роль селена в организме человека:

- Канцеропротекторное действие.
- Антагонизм с тяжелыми металлами.
- Способствует укреплению иммунной системы.
- Предотвращает развитие нейродегенеративных заболеваний.
- Также селен оказывает вирусозащитное действие ВИЧ-протективных мутаций.
- Кроме того, селен способствует профилактике сердечно-сосудистых заболеваний.

Существует несколько форм препаратов селена: неорганические и органические. Неорганические - это селенит и селенат натрия.

Это препараты 1-го поколения. Эти препараты являются высокотоксичными веществами: по существующим ГОСТам селенит натрия относится к 1-му классу опасности.

Органическими формами селена являются полученные позже селенопиран, селенометионин, селеноцистеин, эбселен и др.

Другой формой селена являются дрожжи, обогащенные селеном. Применение этой формы селена приводит к более лучшим результатам по сравнению с другими вышеперечисленным. Например, концентрация селена в плазме после применения селеновых дрожжей значительно превышает таковую при применении селенита натрия. Ну и плюс ко всему снижение токсичности по сравнению с другими формами селеносодержащих препаратов. Но особенно в последнее время увеличивается интерес к так называемому нано-селену.

Вообще к наноматериалам относят частицы с размером морфологических элементов менее 100 нм. В нашем распоряжении имелись растворы наноселена с размером частиц 40 нм.

Способов получения наноматериалов в принципе много. Методы их получения разделяют на химические, физические, механические и биологические.

Химические методы заключаются в получении вначале ультрадисперсных гидроксидов или оксидов. Затем металл восстанавливают и обрабатывают ультразвуком.

Растворы наноселена, которыми мы располагали, были получены по особой технологии в институте металлургии и металловедения имени А.А. Байкова (Москва). Для их создания необходимы специальные оборудования и устройства.

По мере уменьшения размеров частиц все большая доля атомов оказывается на границах или свободных поверхностях, ярко проявляются все особенности поверхностных состояний. Появляются аномалии поведения электронов, квазичастиц (фононов, плазмонов, магнонов) и других элементарных возбуждений, которые влекут за собой изменения физических свойств УД систем, по сравнению с массивными материалами.

Дело в том, что на фоне повышенного в последнее время интереса к наноселену, в литературе отсутствуют данные об оптимальных дозах, оказывающих терапевтическое воздействие, об опасных концентрациях и о степени влияния наноселена на течение различных заболеваний.

Цель нашего эксперимента заключалась в изучении влияния наноселена на патоморфоз мастопатии.

Мастопатия или фиброкистозная болезнь – (по определению ВОЗ, 1984) – это болезнь, характеризующаяся нарушением соотношений эпителиального и соединительно-тканного компонентов, широким

спектром пролиферативных и регрессивных изменений тканей молочной железы.

Объектом исследования послужили белые беспородные девственные самки крыс.

Опыт длился в течении 70 дней.

Ход эксперимента:

Мы разбили всех крыс на три группы:

- 1 группа опыта (ККМ – контроль кистозной мастопатии) – 2 крысы.
- 2 группа – естественный патоморфоз КМ - 4 крысы.
- 3 группа опыта - 4 крысы, которые принимали селен в дозировке 0,001 мг/кг живого веса.

В результате проведенных исследований были получены следующие данные.

Молочная железа в норме выглядит следующим образом: протоки в основном спавшиеся, лежат по одному или маленькими группами, эпителий протоков кубический. В строме: жировая ткань преобладает, сосудов небольшое количество, клеточный состав представлен в основном фибробластами.

Через 40 дней после введения синэстрола в молочных железах протоки лежат в основном средними и достаточно большими группами:

просвет железистых структур, как маленький так и расширен до больших кист; кое-где встречаются кисты огромных размеров.

В просвете жиро-белковое содержимое и единичные клетки слущенного эпителия. Изредка просвет пустой. Эпителий кубический или уплощенный кубический. Жировая ткань преобладает над рыхлой соединительной тканью. Перигландулярная строма представлена тонкими прослойками соединительной ткани, иногда достаточно широкими. В клеточном составе в основном фибробласты; встречаются тучные клетки, моноциты. Также иногда наблюдаются: в некоторых крупных протоках - папилломатозные выросты.

В третьей группе опыта, где крысы с кистозной мастопатией получали в течение 30 дней селен, обнаружено: в молочных железах протоки лежат в основном маленькими группами, просветы железистых структур спавшиеся, как правило, без содержимого. Эпителий кубический, местами немного уплощен, расположен на тонкой рыхлой базальной мембране. Жировая ткань преобладает над соединительной, иногда формируются дольки.

Однако при применении селена сохраняются маленькие кисты с выраженной очаговой пролиферацией эпителия и местами встречается значительный фиброз околопротоковой стромы.

Закключение.

Таким образом селен при фиброкистной болезни не препятствует ее обратному развитию, но и не ускоряет его.

Библиографический список

1. Свойства элементов. Справочник. М.; Металлургия, 1985.
2. Морачевский Д.Ю., Церковницкая И.А. Основы аналитической химии редких элементов. Ленинград, Изд-во лен. ун-та, 1980.
3. Большая медицинская энциклопедия (под ред. Б.В. Петровского), т. 8 М.: Советская энциклопедия, 1978.

СЕКЦИЯ 7. ИНФОРМАЦИОННО- ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ "ЭНТРОПИЯ" В ФИЗИКЕ И ИНФОРМАТИКЕ

В.Ф. Дмитриев

ОАО "НПО "СПЛАВ", г. Тула, Россия, dmitr-vf@rambler.ru

Использование понятия "энтропия" актуально при разработке энергетических, транспортных, обрабатывающих машин, которые являются материальными объектами [5,8]. С другой стороны, понятия "энтропия" используется при разработке информационно-управляющих, вычислительных машин и линий связи [1, 3, 4, 7], представляющих собой также материальные объекты. Поэтому совместно их функционирование определяется физическими законами, то есть они являются массо-энерго-информационными системами, теория которых рассматривается, например, в [1,6].

Наиболее раннее понятие энтропии (от греческого "εντροπία" - поворот, превращение)) в физике ввел С. Карно (1824г.) С позиций термодинамики, являющейся частью физики, энтропия определяется по зависимости

$$S_c = \int \frac{1}{T} dU$$

где: T – абсолютная температура; U – количество подведенной к телу тепла; t - время.

В настоящее время в науке имеется три различных понятия энтропии [8], [11]:

1) статистическая энтропия Больцмана (тождественная термодинамической энтропии [8] Карно)

$$S_B = \int_{V, Q} f(v, q) \ln(v, q) dv dq$$

где: $f(v, q)$ – плотность распределения скорости и координат; v – скорость микрочастиц; q - координаты микрочастиц; V, Q - область, занятая физической системой (ФС) по скорости и объему; данное понятие используется для определения работоспособности энергетических машин.

2) информационная энтропия [2] Шенона (1948 г.)

$$J_S = - \sum_{n=1}^N w_n \ln w_n$$

где: w – вероятность состояния физической системы; N – число состояний системы; это понятие используется для определения количества информации в информационных системах.

3) квантовая энтропия [11] по Нейману (1932)

$$H_N = - \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N W_{mn} \ln W_{mn}$$

где: W_{mn} – матрица плотности; N – число состояний системы. Квантовая энтропия используется в микромире.

Приведенные основные понятия в дальнейшем конкретизировались для различных физических систем – классических и квантовых. Так в работе [11] используются понятия: совместная энтропия, относительная энтропия, условная энтропия, обменная энтропия.

Найдем взаимосвязь основных приведенных величин 1) – 3). Рассмотрим изолированную (не находящуюся в массовом обмене и не находящуюся в энергетическом обмене с внешней средой) стационарную физическую систему, состоящую из микрочастиц. Такая физическая система (ФС) характеризуется массой, энергией и информемкостью. Ее волновая функция может быть записана в виде [8]

$$\Psi = \sum_{n=1}^N c_n \Psi_n; \quad |\Psi|^2 = \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N c_m^* c_n (\Psi_m^* \Psi_n), \quad (1)$$

где: Ψ_n – волновая функция n -го чистого состояния рассматриваемой системы; определяется из решения уравнения Шредингера $H_n \Psi_n = E_n \Psi_n$;

c_n – коэффициент разложения;

$\Psi_n^* c_n^*$ – комплексно сопряженные величины.

Условие нормировки запишется как

$$\int_Q |\Psi|^2 dq = 1; \quad (2)$$

Из (1) и (2) следует, что $\int_Q |\Psi_m^* \Psi_n| dq = \delta_{mn}$; (2a)

$$\sum_{n=1}^N c_n^* c_n = 1 \quad \text{или} \quad \sum_{n=1}^N W_n = 1, \quad W_{mn} = W_n, \quad (2б)$$

где $W_{mn} = c_n^* c_m$ – матрица плотности.

Общую энтропию системы микрочастиц, находящуюся в смешанном состоянии (энтропия квантово-статистического ансамбля), определяем по формуле в безразмерном виде [8]

$$H = - \int_Q |\Psi|^2 \ln |\Psi|^2 dq. \quad (3)$$

Подставляя (1) в (3), получим

$$\begin{aligned}
 H = & -\int \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N c_m^* c_n (\Psi_m^* \Psi_n) \ln \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N c_m^* c_n (\Psi_m^* \Psi_n) dq = \\
 & -\int \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) \ln \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) dq
 \end{aligned} \tag{4}$$

В основном физическая система будет находиться в некоторых, состояниях, относительное количество которых определяется по закономерностям флуктуаций [8]:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

В связи с этим выделим в сумме равенства (4) слагаемое $W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) \ln W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n)$.

Вводя относительный коэффициент

$$\alpha_{mn} = \frac{\sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n)}{W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) N^{1/2}},$$

получим

$$\begin{aligned}
 H = & -\int \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) \ln W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) dq - \\
 & -\int \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) \ln \alpha_n \Delta N dq = -\int \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) \ln W_{nm} dq - \\
 & -\int \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) \ln (\Psi_m^* \Psi_n) dq - \int \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) \ln \alpha_n dq \\
 & -\int \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) \ln \Delta N dq;
 \end{aligned}$$

Имея в виду (2а), получим

$$\begin{aligned}
 H = & -\int \sum_{n=1}^N W_n \ln W_n dq - \int \sum_{n=1}^N W_n (\Psi_n^* \Psi_n) \ln (\Psi_n^* \Psi_n) dq - \\
 & -\int \sum_{m \neq n}^N \sum_{n=1}^N W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) \ln (\Psi_m^* \Psi_n) dq - \int \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) \ln \alpha_n dq \\
 & -\int \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) \ln \Delta N dq,
 \end{aligned} \tag{5}$$

где: $\alpha_n = \alpha_{mn}; S = -\sum W_n \ln W_n$ (5а)

-термодинамическая энтропия (энтропия Больцмана).

Введем в равенство (5) величины

$$J = -\int \sum_{n=1}^N W_n (\Psi_n^* \Psi_n) \ln (\Psi_n^* \Psi_n) dq = -\sum_{n=1}^N W_n \int (\Psi_n^* \Psi_n) \ln (\Psi_n^* \Psi_n) dq = \sum_{n=1}^N W_n J_n \tag{5б}$$

Здесь J - информемкость состояния системы (негэнтропия) [1]; J_n – информемкость n -го состояния системы (чистого состояния – энтропия Шенона);

$$J_n = - \int_Q (\Psi_n^* \Psi_n) \ln(\Psi_n^* \Psi_n) dq$$

Введем также в равенство (5) величину

$$\beta_{mn} = \frac{(\Psi_m^* \Psi_n)}{\langle (\Psi_m^* \Psi_n) \rangle}; \quad \langle (\Psi_m^* \Psi_n) \rangle^2 = \int (\Psi_m^{*2} \Psi_n^2) dq$$

Тогда получим

$$\begin{aligned} H = S + J - \sum_{m \neq n} \sum_{n=1}^N W_{nm} \int_Q (\Psi_m^* \Psi_n) \ln \beta_{mn} dq - \sum_{m \neq n} \sum_{n=1}^N W_{nm} \int_Q (\Psi_m^* \Psi_n) \ln \langle (\Psi_m^* \Psi_n) \rangle dq \\ - \int_Q \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N W_{mm} (\Psi_m^* \Psi_n) \ln \alpha_n dq - \int_Q \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) \ln \Delta N dq. \end{aligned} \quad (6)$$

Разделим левую и правую части равенства (6) на количество состояний в единице массы $\frac{N}{m}$. Для 1 моля $N > 6,024 \cdot 10^{23}$, поэтому

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\int_Q \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) \ln \alpha_n dq}{\frac{N}{m}} = 0; \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\int_Q \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N W_{nm} (\Psi_m^* \Psi_n) \ln \Delta N dq}{\frac{N}{m}} = 0; \end{aligned}$$

Так как частное $\frac{(\Psi_m^* \Psi_n)}{\langle (\Psi_m^* \Psi_n) \rangle}$ ограничено, то

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{m \neq n} \sum_{n=1}^N W_{nm} \int_Q (\Psi_m^* \Psi_n) \ln \beta_{mn} dq}{\frac{N}{m}} = 0.$$

Для удельных величин получаем закон

$$h = s + j. \quad (6a)$$

И для некоторого количества микрочастиц

$$H = S + J \quad \text{или} \quad J = H - S. \quad (6b)$$

Общая энтропия состояния ФС, находящегося в смешанном состоянии, равна сумме термодинамической энтропии и негэнтропии (информационной энтропии) ФС.

Канал информационной связи есть две энергетические структуры, находящиеся в причинной зависимости.

Информация, передаваемая некоторым каналом связи, определяется значениями энтропии на входе и выходе [9]. С точностью до обозначений уравнение (6б) совпадает с выражением для количества информации J квантового канала связи в работах [9: С. 27], [11: С. 51].

При изменении состояния изолированной ФС необходимо использовать нестационарное волновое уравнение [7]

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (7)$$

\hat{H} - оператор полной энергии системы.

Решением уравнения является функция $\Psi = \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}$. (7а)
Подставляя в уравнение(3), имеем

$$H = - \int_{\varrho} |\Psi_0|^2 \ln |\Psi_0|^2 dq = H_0. \quad (7б)$$

Таким образом, полная энергия изолированной нестационарной смешанной системы остается постоянной [9], [11].

При разложении по собственным функциям оператора полной энергии, решением уравнения (5б) является функция $\Psi_n = \Psi_{n0} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}$. Находим

$$\Psi_n \Psi_n^* = \Psi_{n0} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \Psi_{n0}^* e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} = \Psi_{n0} \Psi_{n0}^* .$$

Подставляя в уравнение (7), так как $\frac{\partial}{\partial t} (\Psi_{n0}^* \Psi_{n0}) = 0$, изменение информационной энтропии (информоемкости) физической системы будет равно

$$\begin{aligned} \frac{\partial J}{\partial t} &= \int_{\varrho} \sum_{n=1}^N \frac{\partial}{\partial t} c_n^* c_n [J_n] dq - \int_{\varrho} \sum_{n=1}^N c_n^* c_n \frac{\partial}{\partial t} (\Psi_{n0}^* \Psi_{n0}) [\ln(\Psi_{n0}^* \Psi_{n0})] dq - \int_{\varrho} \sum_{n=1}^N c_n^* c_n \frac{\frac{\partial}{\partial t} (\Psi_{n0}^* \Psi_{n0})}{(\Psi_{n0}^* \Psi_{n0})} dq = \\ &= \int_{\varrho} \sum_{n=1}^N \frac{\partial}{\partial t} c_n^* c_n [J_n] dq \end{aligned}$$

$$\text{Оценим величину } \frac{\partial}{\partial t} c_n^* c_n = \frac{\partial}{\partial t} W_n .$$

Вследствие декогерентизации с течением времени вероятность W_n чистого состояния когерентного либо частично когерентного (по некоторым параметрам как атомы в твердом теле) уменьшается [4] и $\frac{\partial}{\partial t} c_n^* c_n < 0$.

Так как $J_n > 0$, то $\frac{dJ}{dt} \leq 0$.

Таким образом, информемкость изолированной ФС с течением времени уменьшается.

Физическая система в момент своего появления является когерентной – либо почти когерентной (как система электронов в атомах и молекулах), либо не полностью когерентной (как система атомов в кристалле), либо почти не когерентной (как система атомов и молекул в газе) – некогерентной [6].

С течением времени физическая система декогерентизируется. Почти когерентная система превращается в частично когерентную, частично когерентная система превращаются в почти некогерентную и т.д. [6].

В изолированной системе ЭЧ потенциальная функция не изменяется, количество ЭЧ не меняется. Следовательно, уровни энергии состояний не изменяются, количество уровней не изменяется, волновые функции уровней энергии не меняется. Следовательно, общая энтропия, определяемая по формуле (3) не изменяется и с течением времени остается постоянной, что выражается зависимостью (7б). Из зависимости (6а) и постоянстве энтропии смешанной изолированной системы h следует, что

$$\Delta s = -\Delta j. \quad (8)$$

При уменьшении информемкости из-за декогерентизации

$$\Delta j \leq 0 \quad \Delta s \geq 0, \quad (9)$$

то есть термодинамическая энтропия изолированной физической системы с течением времени увеличивается. Таким образом, из квантовой физики следует закон возрастания термодинамической энтропии для изолированной ФС. В связи с этим можно привести цитату из работы [7]:

"В квантовой механике имеется физическая неэквивалентность обоих направлений времени, и, возможно, ее "макроскопическим" выражением и является закон возрастания энтропии. Однако до настоящего времени не удалось сколько-нибудь убедительным образом проследить эту связь и показать, что она действительно имеет место".

Декогерентизация физической системы (макротела) с течением времени аналогична распаду с течением времени элементарных частиц.

Рассмотренные процессы происходят во фронтах горения, когда за счет перехода электронов на более низкий энергетический уровень выделяется энергия и растет термодинамическая энтропия [5].

Аналогичный процесс происходит в ударных фронтах. Однако термодинамическая энтропия при этом растет за счет изменения вероятности состояния W_{mn} .

В случае детонационного фронта термодинамическая энтропия растет как за счет выделения энергии при переходе электронов на другой уровень, так и за счет изменения плотности вероятности W_{mn} .

Выводы

Исходя из квантовой физики установлено, что энтропия Шеннона есть энтропия чистого состояния (информационная энтропия), энтропия Больцмана есть термодинамическая энтропия. Получена зависимость, показывающая, что общая энтропия системы микрочастиц по Нейману, находящейся в смешанном состоянии, равна сумме энтропии чистого состояния (информоемкости) и термодинамической энтропии.

Исходя из квантовой физики доказано, что термодинамическая энтропия изолированной системы возрастает.

Причиной возрастания термодинамической энтропии является уменьшение с течением времени информоемкости изолированной системы вследствие декогерентизации микрочастиц.

Библиографический список

1. Brillouin L. Science and information theory / L. Brillouin. - New York: Academic Press, Publishers, 1956. - p. 932.
2. Shanon C. A mathematical theory of communication / C. Shanon // Bell System tech. J. - 1948. (27). - № 3. - p. 379-423, 1948. (29). - № 4. - p. 623-656.
3. Валиев К.А. Квантовые компьютеры и квантовые вычисления / К.А. Валиев // Успехи физических наук. - Издательство РАН. - 2005. - Том 175. - № 1. - С. 3-39.
4. Дмитриев В.Ф. Развитие физики квантовой информации / В.Ф. Дмитриев // Материалы международной научно-практической конференции "Л. Эйлер и российское образование, наука и культура" - Тула: ТГПУ им. Л.Н. Толстого. -2-5.05.2007. -С. 114-122.
5. Дмитриев В.Ф. Расчет энтропийных фронтов газовой струи РДТТ / В.Ф. Дмитриев // Известия ВУЗ: Машиностроение. - Издательство МГТУ, 1999. - № 7-8.
6. Дмитриев, В.Ф. Изменение парадигмы физики / В.Ф. Дмитриев // Материалы региональной научно-практической конференции. Тула: ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2005. С. 25-27.
7. Ландау Л.Д. Квантовая механика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. - М.: Наука, 1964. - 702 с.
8. Ландау Л.Д. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. - М.: Наука, 1964. - 565 с.
9. Митюгов А. В. Физические основы теории информации / А.В. Митюгов. - М.: Советское радио, 1976. - 216 с.
10. Нейман И. Математические основы квантовой механики / И. Нейман. - М.: Наука, 1964. - 368 с.
11. Холево А.С. / А.С. Холево. - Введение в квантовую теорию информации. - М.: МЦНМО, 2002. - 126 с.

СЕКЦИЯ 8. НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

О МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНФОРМАЦИОННО- КОММУНИКАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ПРЕДМЕТНОЙ ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРАНТОВ

А.Н. Кормачева, И.В. Добрынина

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия,
juska789@mail.ru, ivdobrynina@rambler.ru

Процесс модернизации системы образования влечет за собой информатизацию всех форм образовательной деятельности. Для передачи информации и обеспечения взаимодействия преподавателя и обучаемого активно используются информационно-коммуникационные технологии (ИКТ).

Эффективное использование ИКТ возможно только студентами с достаточным уровнем развития информационной культуры. В связи с этим была составлена анкета для определения уровня сформированности информационной культуры, состоящая из ряда вопросов, в которых предлагается оценить свою компетентность в различных видах информационных действий по десятибалльной шкале.

Чтобы получить интегральную оценку информационной культуры проводится суммирование баллов без учета весовых коэффициентов, затем выражается в процентном соотношении степень сформированности информационной культуры студента от максимально возможного и далее определяется критическое значение сформированности информационной культуры (60) [1]. Показатели от 80 до 100 считаются высокими, от 70 до 80 достаточно высокими, от 60 до 70 – средними, а показатели ниже критического значения – низкими.

Если определенный показатель оказывается ниже критического, то это говорит о том, что начинать работу с данным студентом по организации его работы средствами информационных технологий просто бессмысленно.

Для определения эффективности использования ИКТ в процессе обучения были составлены анкеты для преподавателей и студентов, в которых измеряется уровень эффективности использования информационно-коммуникационных технологий в процессе обучения по следующим критериям.

Учебно-методические: использование на занятиях, в самостоятельных работах, при подготовке к зачетам/ экзаменам, при подготовке курсовой работы (курсового проекта), защите диссертации.

Юридические: правомерность использования информации из открытых источников, защита информации.

По уровню безопасности: общий уровень безопасности при работе с техническими средствами, правовые проблемы при использовании информационных технологий.

Организационные: проверка знаний, лекции, самостоятельные работы.

Ресурсные: система электронного дистанционного обучения Moodle, электронная библиотека, электронные архивы журналов, материалы в свободном доступе.

Статистические: частота использования; периодичность использования.

Для анализа проведенного анкетирования используется формула субъективного и объективного критерия. Для расчета субъективного критерия проводится суммирование баллов с учетом весовых коэффициентов (4, 3, 2, 1 – меры успешности в диапазоне: да – 4, скорее да, чем нет – 3, скорее нет, чем да – 2, нет – 1), затем выражается в процентном соотношении от максимально возможного количества баллов. По этому же алгоритму рассчитывался и объективный критерий – индекс результативности [2]. Интегральный показатель эффективности обучения – это результат перемножения двух индексов.

Юридический критерий является одним из немаловажных критериев оценки уровня эффективности использования ИКТ. Роль и значение информационных технологий в образовательной сфере провозглашены во Всемирной декларации о высшем образовании для XXI века: подходы и практические меры, принятой ЮНЕСКО в Париже 9 октября 1998 г.

Согласно ст. 18 Закона об образовании в организациях, осуществляющих образовательную деятельность, в целях обеспечения реализации образовательных программ формируются библиотеки, в том числе цифровые (электронные) библиотеки, обеспечивающие доступ к профессиональным базам данных, информационным справочным и поисковым системам, а также иным информационным ресурсам.

Декларация принципов "Построение информационного общества — глобальная задача в новом тысячелетии" к основным принципам относит доступ к информации и знаниям, как "наличие обширного публичного достояния", являющегося важнейшей составляющей развития информационного общества и создающего такие многочисленные преимущества, в числе которых получение образования и научный прогресс [3].

Система электронного дистанционного обучения Moodle является одним из наиболее распространенных программных средств ИКТ на факультете МФиИ ТГПУ им. Л.Н. Толстого. В связи с распространением использования электронного обучения одной из актуальных проблем является разработка учебно-методических комплексов в системе электронного обучения Moodle. Нами были разработаны рабочие программы по дисциплинам: "Математические методы обработки результатов научного эксперимента" и "Статистические методы психолого-педагогических исследований".

Дисциплина "Математические методы обработки результатов научного эксперимента" является дисциплиной по выбору.

Целью освоения дисциплины "Математические методы обработки результатов научного эксперимента" является формирование у студентов основ статистической и математической культуры научных исследований.

К планируемым результатам освоения образовательной программы относятся следующие компетенции (студент должен обладать): готовность к самостоятельному освоению новых математических методов в управлении и образовании (СК-2).

Планируемыми результатами обучения являются:

Выпускник знает: теоретические основы математических и статистических методов, применяемых для обработки результатов научного эксперимента;

Умеет: строить математические модели научного исследования с последующим анализом и обработкой полученных данных; использовать стандартное программное обеспечение ПК, а также пакеты прикладных программ учебного назначения, необходимых для решения задач математического и статистического моделирования.

Владеет и (или) имеет опыт деятельности: методами статистического анализа экспериментальных данных с формулированием обоснованных выводов и рекомендаций по усовершенствованию анализируемых процессов.

Дисциплина "Статистические методы психолого-педагогических исследований" включена в вариативную часть профессионального цикла.

Целью освоения дисциплины "Статистические методы психолого-педагогических исследований" является формирование у магистрантов основ статистической и математической культуры педагогов-исследователей.

К планируемым результатам освоения образовательной программы относятся следующие компетенции (студент должен обладать): готовность к применению математических методов в управлении и образовании (СК-1).

Планируемыми результатами обучения являются:

Выпускник знает: теоретические основы математических и статистических методов, применяемых для обработки результатов психолого-педагогического эксперимента.

Умеет: строить математические модели научного исследования с последующим анализом и обработкой полученных данных. использовать стандартное программное обеспечение ПК, а также пакеты прикладных программ учебного назначения, необходимых для решения задач математического и статистического моделирования.

Владеет и (или) имеет опыт деятельности: методами статистического анализа экспериментальных данных с формулированием обоснованных выводов и рекомендаций по усовершенствованию анализируемых процессов.

Таким образом, составленные анкеты могут быть использованы для определения уровня информационной культуры и определения эффективности использования ИКТ в процессе обучения, поскольку они охватывают достаточно широкий диапазон критериев, одним из которых является юридический. Эффективное использование ИКТ связано с наполненностью системы электронного обучения Moodle, что уже было сделано по большинству дисциплин факультета МФИИ.

Библиографический список

1. Новикова А.А. Формирование системы критериев эффективности организации самостоятельной работы студентов средствами информационных технологий // Сборник научных трудов "Научные исследования" – Орел: ФГОУ ВПО "ГУ УНПК", 2006.

2. Андреева Т.В. Новые педагогические подходы в обучении работников здравоохранения основам информатики // Диссертация кандидата педагогических наук. – М., 2003.- 131 с.

3. Декларация принципов "Построение информационного общества – глобальная задача в новом тысячелетии" (WSIS-03/GENEVA/DOC/4-R) // Законодательство и практика масс-медиа. - 2004. - Вып. 1.

МОДЕРНИЗАЦИЯ СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНОГО ОБРАЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ВЫЯВЛЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ЕГО ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ

А.И. Кустов¹, В.М. Зеленев¹, И.А. Мигель²

¹Воронежский государственный педагогический университет,

²ВУНЦ ВКС ВВА им. профессора Жуковского Н.Е. и Гагарина Ю.А.,

г. Воронеж, Россия, akvor@yandex.ru

Важность и актуальность качественного естественнонаучного образования в современных условиях не вызывает сомнений, так как наблюдается усложнение специфических закономерностей как внутри конкретных естественнонаучных областей, так и опосредованных взаимозависимостей между ними. Поэтому, назрела проблема перехода к новой образовательной парадигме, построенной на выявлении наиболее перспективных направлений и их развитии в рамках единых представлений [1]. На наш взгляд к таким направлениям следует отнести формулировку *универсальных закономерностей*, в том числе в области аналогий сложных систем, суперпозиций взаимодействий и движений (см. рис.1), использование современных возможностей *Интернет-технологий*, позволяющих производить наблюдение и сравнение огромного количества материальных объектов различного структурного уровня, выявлять их взаимосвязи и взаимозависимости, а также направление, связанное с модельными представлениями, проявлением *концепций системного подхода, синергетики* (рис.2 и 3). Безусловно, в ряд выбранных направлений должны войти и направление, опирающееся на элементы *информационной картины мира* (рис.4), и демонстрирующее достижения естественнонаучных представлений *в технологических дисциплинах* (рис.5 и 6), и связанное с рассмотрением сформулированных закономерностей *с единых позиций*. Успешному развитию выбранных направлений естественнонаучного образования способствуют достижения в области космологии (с фото- и видео-фиксацией), в области компьютерного моделирования, глобальный фотоохват поверхности Земли (см. рис.7), анализ достижений технологий, и даже, экономики. Рассмотрим ряд примеров внедрения в образовательный процесс разрабатываемых направлений развития.

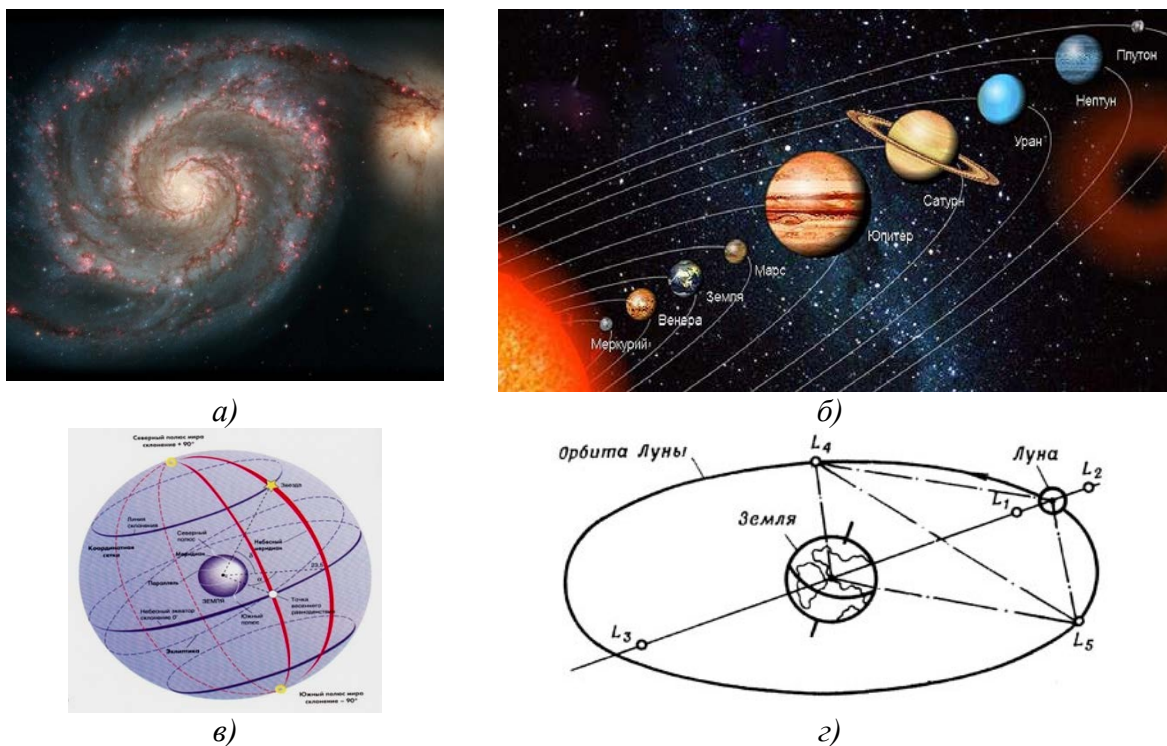


Рис. 1. Проявление закона сохранения момента импульса в Космосе *а*)- галактика М 51 – Водоворот и ее спутник NGC 5195 в созвездии Гончих Псов; *б*) Солнечная система в которой планеты участвуют в 2-х видах вращательных движений; *в*) параметры расположения планеты Земля; *г*) схема вращения Луны вокруг Земли

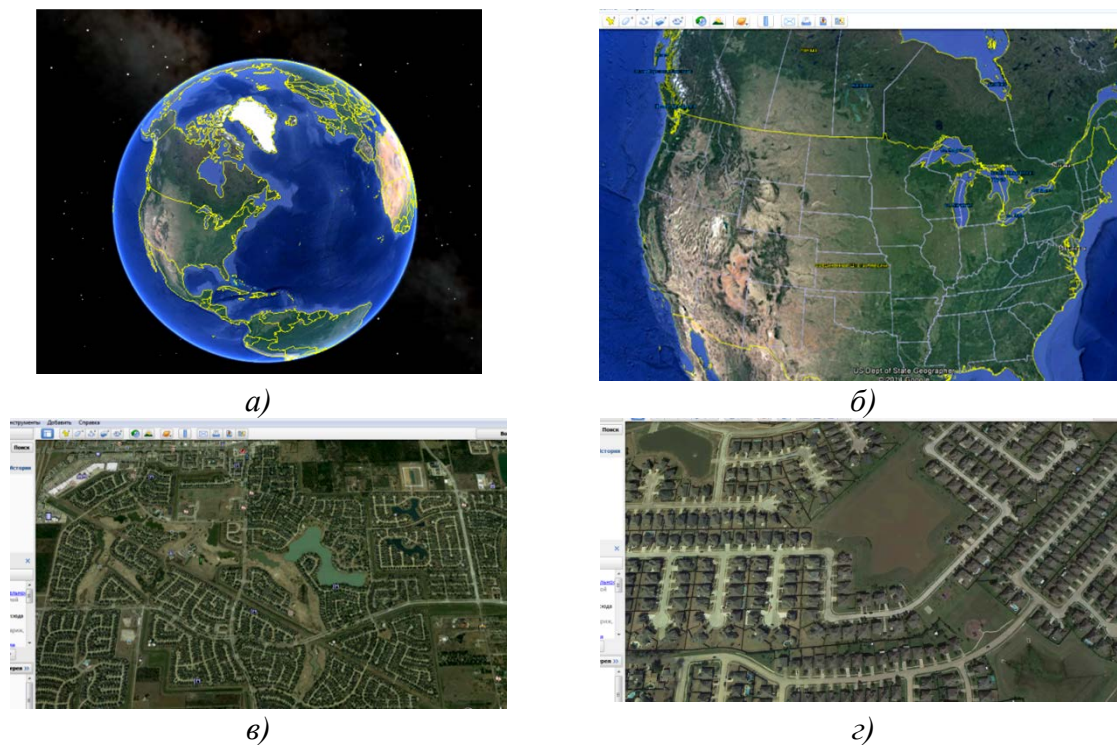


Рис. 2. Проявление концепции *системного подхода* для материальных объектов различного масштабного уровня (с помощью *Интернет-технологий*): *а*) уровень планетарного масштаба; *б*) континентальный уровень и региональный уровень; *в*) структурное строение района Хьюстона; *г*) уличная структура Пирленд, г. Хьюстон

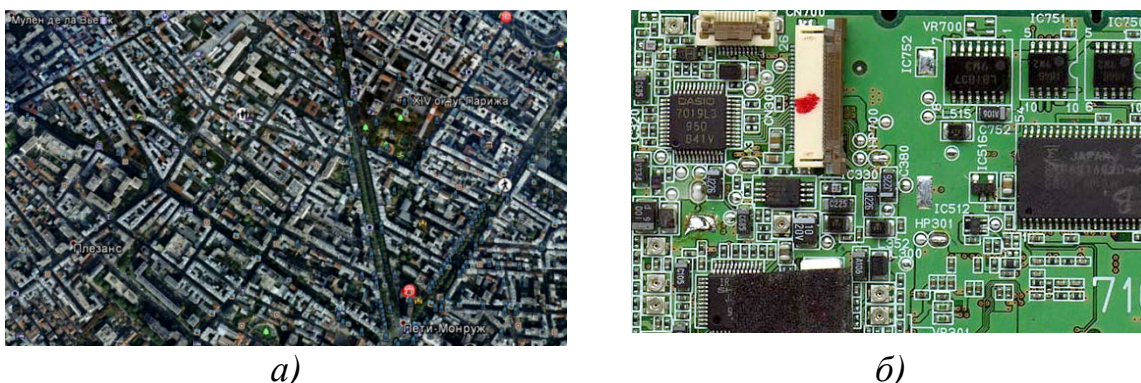


Рис. 3. Представления о материальном мире с позиций моделирования и синергетики: а) самоподдерживающаяся структура 14-го округа г.Парижа; б) строение микросхемы, обеспечивающее набор функциональных свойств

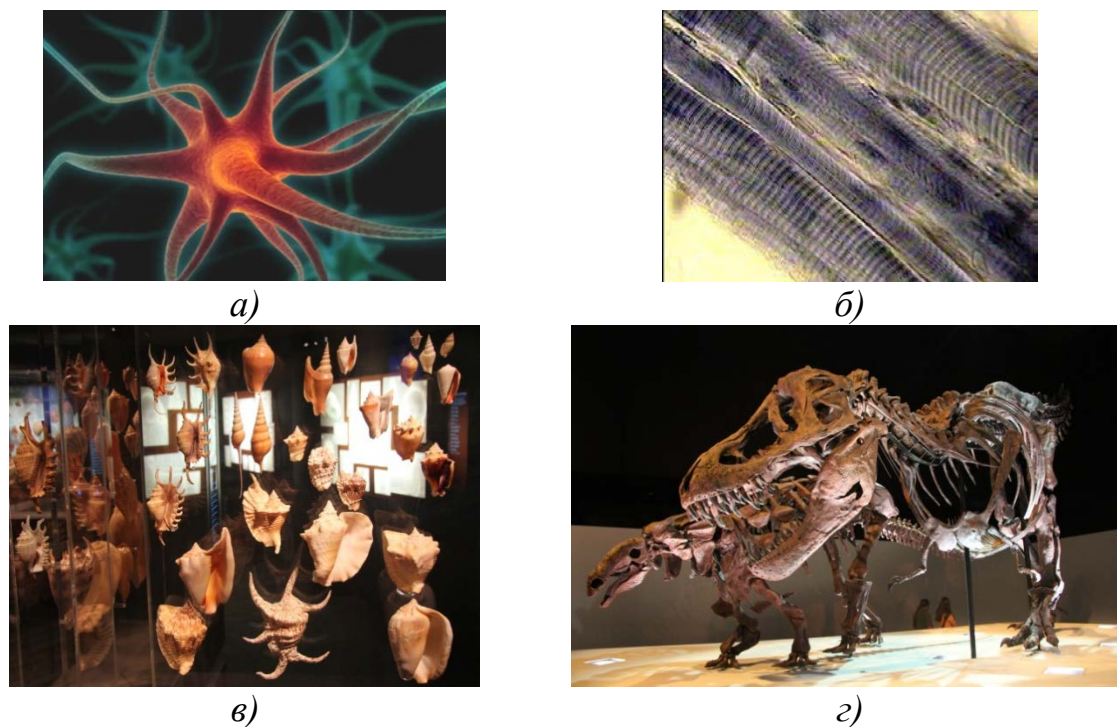


Рис. 4. Важное положение *информационной картины мира* – структурное строение объекта (системы) отражает в полной мере его назначение и свойства а) изображение нервных клеток человека; б) поперечно-полосатая мышечная ткань человека; в) различного строения раковины с побережья Мексиканского залива (шт.Техас, США); г) палеонтологические окаменелости (Музей естественных наук, г. Хьюстон, США)

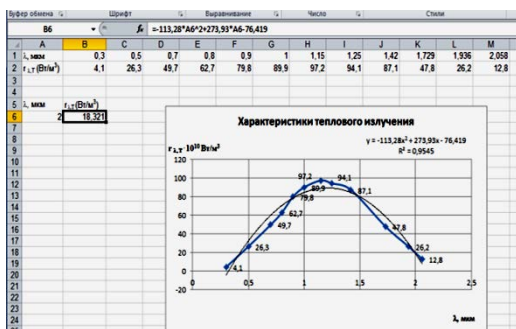
Отдельный пункт модернизации – проявление естественнонаучных представлений в технологических дисциплинах для осуществления конкретных практических целей [2]. Пример - *компьютерная лабораторная работа* по определению температуры спирали, излучательной способности и энергетической светимости лампы с помощью информационных технологий. Цель занятия: для некоторой лампы площадью излучателя $dS = 100 \text{ мм}^2$, рассчитать *температуру*

спирали T , излучательную способность $r_{\lambda,T}$ и величину энергетической светимости R_3 . Экспериментальная зависимость излучательной способности от длины волны излучения представлена в таблице.

λ , мкм	0,3	0,5	0,7	0,8	0,9	1	1,15	1,25	1,42	1,729	1,936	2,058
$r_{\lambda,T}$ (Вт/м ³)·10 ¹⁰	4,1	26,3	49,7	62,7	79,8	89,9	97,2	94,1	87,1	47,8	26,2	12,8

1-й этап: по экспериментальной зависимости $r_{\lambda,T}$ от λ построить график ("точечная") в MS Excel, подобрать тренд по величине коэффициента аппроксимации. Уравнение тренда разместить в целевой ячейке, аргумент в адресной (рис. 5а). 2-й этап: применить функцию – оптимизатор для определения λ_m). Сформировать "Отчет по результатам" и применить значение λ_m для расчета температуры спирали лампы накаливания (T) (рис. 5б).

3-й этап: использовать закон смещения Вина для расчета температуры лампы накаливания: для $\lambda_m = 1,209$ мкм; а следовательно, $(r_{\lambda,T})_{max} = 89,18 \cdot 10^{10}$ [Вт/м³]; получим: $T = C_1 / \lambda_m = 2,9 \cdot 10^{-3} / 1,209 \cdot 10^{-6} = 2399$ K; рассчитать значение температуры излучателя используя второй закон Вина: $T = (((r_{\lambda,T})_{max}) / C_2)^{1/5} = (89,18 \cdot 10^{10} / 1,29 \cdot 10^{-5})^{1/5} = 10^3 \cdot 69,13^{1/5} = 2333$ K; (по истинному значению из графика $(r_{\lambda,T})_{max} = 97,2 \cdot 10^{10}$ [Вт/м³]; при $\lambda_m = 1,15$ мкм, то получим $T_{эксп.} = 2374$ K). Применим закон Стефана-Больцмана: $R_3 = \sigma \cdot T^4 = 5,67 \cdot 10^{-8} \cdot 2333^4 = 29,62 \cdot 5,67 \cdot 10^4 = 167,8 \cdot 10^4$ Вт/м²; $R_3 = \frac{W}{dS \cdot dt}$, а значит: $P = R_3 \cdot dS$; таким образом, зная размеры спирали накаливания (dS) можно рассчитать оптимальную мощность лампы. $dS = 100$ мм², значит $P = 167,6 \cdot 10^4 \cdot 100 \cdot 10^{-6} = 167,6$ Вт $\cong 170$ Вт.



а)

4 Результат: Поиск сошелся к текущему решению. Все ограничения выполнены.
 5 Модуль поиска решения
 6 Модуль: Поиск решения нелинейных задач методом ОНГ
 7 Время решения: 0,046 секунд.
 8 Число итераций: 6 Число подзадач: 0
 9 Параметры поиска решения
 10 Максимальное время Без пределов, Число итераций Без пределов, Precision 0,000001,
 11 Сходимость 0,0001, Размер совокупности 100, Случайное начальное значение 0, Прав
 12 Максимальное число подзадач Без пределов, Максимальное число целочисленных реу
 13
 14 Ячейка целевой функции (Максимум)
 15

Ячейка	Имя	Исходное значение	Окончательное значение
\$B\$6	$r_{\lambda,T}$ (Вт/м ³)	18,321	89,18314711

17
 18
 19 Ячейки переменных
 20

Ячейка	Имя	Исходное значение	Окончательное значение	Целочислен
\$A\$6	λ , мкм	2	1,20903681	Продолжить

21

б)

Рис. 5. Анализ уравнения тренда на предмет выявления экстремальных значений

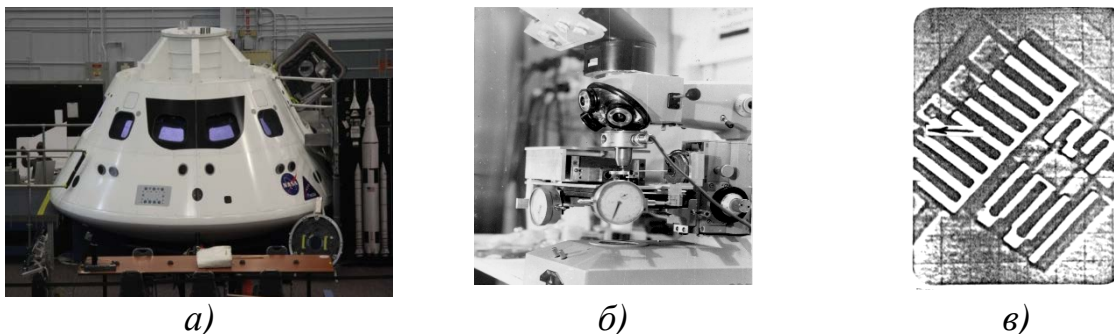


Рис. 6. Анализ достижений в области технологий космоса, микроскопии и проч. *а)* марсианский модуль NASA; 2014; *б)* общий вид оптико-механической части акустического микроскопа (ИРЭ РАН, г.Москва); *в)* визуализация структуры микросхемы и дефекта в ней через слой покрытия ~ 40 мкм (масштаб 40 мкм/дел., САМ, $Z = -73$ мкм)

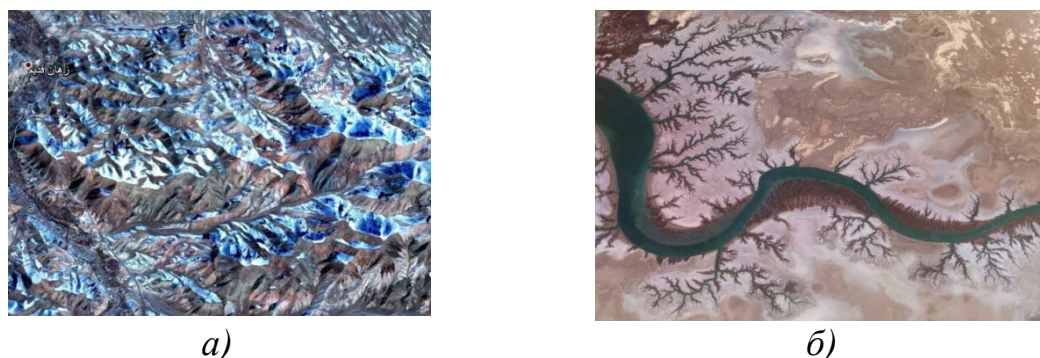


Рис. 7. Анализ структуры и свойств геобразований различного уровня с помощью глобального фотоохвата *а)* Гиндукуш (из космоса); *б)* Иран. "Математика природы" для русла реки

На рис. 6 представлены результаты развития естественнонаучных представлений в области космонавтики и микроскопии акустических волн [3]. Рис. 7 демонстрирует возможности анализа мегаструктур с помощью космических программ. Отдельный интерес представляют собой программы в области расчетов *экономических характеристик* различных материальных систем.

Таким образом, в работе рассмотрены основные перспективные направления модернизации современного естественнонаучного образования.

Библиографический список

1. Кустов А.И., Мигель И.А., Сергуткин Д.В. Трансформация методологии преподавания технических и базовых естественно-научных дисциплин... // Сб. трудов XII Царскосельских чтений (Межд. Науч. конференции). апр. 2008, Т. III, С-Пб., С. 58-60.

2. Мигель И.А., Зеленев В.М., Кустов А.И. Роль физических представлений в формировании основ современного естественнонаучного образования // Физика в системе современного образования (ФССО-2015): Материалы XIII Международной конференции, Санкт-Петербург, 1-4 июня 2015 г. Т.2. – СПб.: изд. ООО "Фора-принт", 2015.- 393с. (с. 14 - 17).

3. Кустов А.И., Мигель И.А. Методы акустомикроскопической дефектоскопии как инновационные методы мониторинга состояния материалов (гл. 10) // Перспективные материалы и технологии: монография., в 2-х томах Т. 2., / п/р В.В. Клубовича.,- Витебск., УО"ВГТУ", Беларусь., 2015. – 380 с. (с. 145 - 177).

ПРОБЛЕМЫ РЕАЛИЗАЦИИ ИНТЕГРАТИВНОГО ПОДХОДА ПРИ ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРОВ ПО ПРОГРАММЕ "ПРАКТИЧЕСКОЕ ЕСТЕСТВОЗНАНИЕ"

Н.Л. Плешакова, И.А. Клепинина

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, kafedraoitf@mail.ru

"Все – и самое большое, и самое малое так должно быть приложено между собой и соединено, чтобы образовать единое целое".

Я.А. Коменский

В соответствии с концепцией профильного обучения на старшей ступени общего образования естественнонаучные дисциплины обязательны для освоения на базовом уровне в старшей школе. Федеральный государственный образовательный стандарт общего образования (ФГОС ОО) указывает, что изучение предметной области "Естественные науки" должно обеспечить:

- сформированность основ целостной научной картины мира;
- формирование понимания взаимосвязи и взаимозависимости естественных наук;
- сформированность понимания влияния естественных наук на окружающую среду, экономическую, технологическую, социальную и этическую сферы деятельности человека;
- создание условий для развития навыков учебной, проектно-исследовательской, творческой деятельности, мотивации обучающихся к саморазвитию;
- сформированность умений анализировать, оценивать, проверять на достоверность и обобщать научную информацию;

- сформированность навыков безопасной работы во время проектно-исследовательской и экспериментальной деятельности, при использовании лабораторного оборудования.

Естествознание – новый учебный предмет в профильной школе. И трудности его освоения **учителем, а не учащимися**, объективны. Они связаны, прежде всего, с тем, что естествознание – предмет интегрированный и построен по другим, в отличие от предметных курсов, законам, подходам. В настоящее время методическая практика учителя складывается на логике предметной подготовки, от которой предстоит отказаться при реализации курса естествознания. В связи с этим весьма актуальна подготовка магистрантов по программе "Практическое естествознание" на основе не только компетентностного, но и интегративного подхода.

В процессе изучения, в частности, дисциплины "Методика преподавания естествознания в системе современного образования" магистрам предстоит освоить особенности интегративного подхода к разработке программы, содержания курса естествознания, а также и к технологии преподавания в системе современного образования.

Интегративный подход - это методологический инструментарий, определяющий стратегию решения педагогических проблем на основе интеграции, понимая, что "интеграция" (от латинского "integratio") - восстановление, восполнение, объединение элементов в целое. Интеграция относится к общенаучным категориям и заимствована педагогикой из философии. В философии интеграция понимается как сторона процесса развития, связанная с объединением в целое ранее разнородных частей и элементов. Процессы интеграции могут иметь место в рамках уже сложившихся систем (в этом случае они ведут к повышению уровня ее целостности и организованности), и при возникновении новой системы из ранее несвязанных элементов. Различные аспекты проблемы интеграции наук, как основы разработки интегративного подхода к содержанию образования, рассмотрены в трудах таких выдающихся ученых, педагогов, психологов современности как В.В. Давыдов, А.В. Запорожец, Ю.А. Самарин, Д.Б. Эльконин, Б.П. Юсов, Д.Б. Кабалевский, Э.Б. Абдуллин, Е.В. Николаева, Н.А. Менчинская и др. Психологическими основами интеграции являются системность психических процессов, развитие которых необходимо для успешного осуществления деятельности (эстетическое восприятие, образное мышление, воображение, эмоциональное отношение к деятельности, а также память и внимание).

В процессе формирования программы обучения магистров именно на основе интеграции должен осуществляться эффективный показ роли естественнонаучного знания в познании биосферы (ноосферы), в изучении особенностей человеческой деятельности, в развитии техники и

технологий, в поисках решения глобальных проблем современности. При этом важно понимание всеми преподавателями, реализующими программу в рамках учебных дисциплин, что именно интеграция – основной механизм и гуманитаризации естественнонаучного образования. Гуманитаризация не в смысле преподавания естествознания только гуманитариям, а в понимании того необходимого факта, что "гуманитаризация" в естественнонаучном образовании – это интеграция различных учебных предметов вокруг проблем взаимодействия человека и природы. Гуманитарная составляющая деятельности человека по отношению к природе требует решения задачи раскрытия культурологического содержания естественнонаучного образования. Это связано с тем, что культура выполняет корректирующую функцию в развитии науки и техники, выступая "посредником" в разрешении острых противоречий между материальным и духовным.

Естествознание – фундамент научного миропонимания. Принимая этот тезис, преподаватели должны учитывать методологические предпосылки формирования естественнонаучного знания:

- учение о единстве природы и ее антропогенного фактора;
- системно-целостный подход к анализу любого феномена природы и деятельности человека.

Изучение объектов естествознания происходит в системе: "природа – наука – техника – общество – человек". Конкретные предметные знания – опора для осмысления ведущих идей курса "Практическое естествознание": единство, целостность, системная организация природы, взаимозависимость человека и природы, гармонизация системы "природа-человек". Таким образом, человек и его деятельность включены в структуру естественнонаучного знания. Содержательные аспекты различных дисциплин, составляющих программу "Практическое естествознание", позволят сформировать у обучаемых такие черты естественнонаучной культуры современного человека как целостный и ценностный взгляд на мир и место человека в нем, экологический и эволюционный взгляд на мир. Очевидны объективные связи между целями гуманитарного и естественнонаучного образования. Это значимо еще и потому, что в числе магистрантов могут быть представители, обучавшиеся ранее на непедagogических направлениях подготовки.

Итак, выделим дидактический аспект интегративного подхода:

1. Отбор содержания курса "Естествознание" на основе принципа гуманитаризации как интеграции естественнонаучных и гуманитарных знаний.

2. Реализация структуралистского подхода: рассмотрение любого явления как совокупность элементов.

3. Реализация функционального подхода при изучении объектов природы: ориентация не столько на усвоение конкретных фактов, сколько на осознание взаимосвязей.

4. Переход к уровню интегрального обобщения при формировании понятий. Системообразующие идеи содержания курса естествознания – идеи эволюции и самоорганизации.

Очевидно, что преподавание естествознания в современной школе требует подготовки соответствующих специалистов. Для этого в Тульском государственном педагогическом университете им. Л.Н. Толстого в 2015 году подготовлена магистерская программа по направлению "Педагогическое образование" и направленности "Практическое естествознание". Дисциплины, формирующие знания профильной составляющей, относятся к вариативной части и составляют в общей сложности 16 зачетных единиц или 576 часов. Чтобы учесть физические, биологические, космологические и другие аспекты истории, развития, современного состояния, практического приложения естествознания, были предложены шесть дисциплин профиля. Каждая дисциплина направлена на решения своей задачи. Главной задачей освоения дисциплины "Концептуальные основы естествознания" является понимание магистрантами важности и необходимости использования в различных науках эффективных общенаучных методов исследования, которые первоначально возникли в естествознании. Повышение общего кругозора, культуры мышления и формирования научного мировоззрения магистрантов определяется усвоением наиболее важных концепций. Это концепции системного подхода, самоорганизации и эволюции. Они составляют ядро современной научной картины мира. Целями освоения дисциплины "Молекулярно-биологические основы эволюции" является формирование у магистрантов современных представлений о механизмах эволюционного процесса, затрагивающего все объекты живой природы. Знания об эволюции носят мировоззренческий характер, базирующийся на материалистических представлениях о биологической форме движения материи. Они существенно дополняют и обогащают естественнонаучную картину об окружающем мире. Дисциплина "Методика преподавания естествознания в системе современного образования" направлена на формирование у магистрантов целостного, системного представления о различных формах, методах и средствах преподавания интегрированного курса естествознания в профильной школе. Эта дисциплина является необходимой составляющей методологического базиса для формирования и развития у магистрантов целостных представлений о возможностях современной образовательной среды. Дисциплины "Космические условия появления сложных биологических систем" и "Движение материи в природе" позволяют показать путь развития, связь между микромиром и

Вселенной. Эти дисциплины вносят фундаментальность и философскую составляющую в понимание основных законов и понятий естествознания как науки. Дисциплина "Естествознание в мире современных технологий" направлена на изучение современных методов исследования, путей развития естественных наук, достижений в этой области. Кроме дисциплин вариативного цикла профильная составляющая получает развитие в научно-исследовательской работе студентов-магистрантов.

Таким образом, реализация интегративного подхода призвана способствовать не только формированию профессиональных компетенций, системы знаний, практических умений и навыков, необходимых учителю естествознания в современной школе, но и изменению характера мышления магистранта от фрагментарного к целостному восприятию мира в широком культурном контексте, что, конечно, является "сверхзадачей" обучения.

Библиографический список

1. Плешакова Н.Л., Клепинина И.А. Профилизация общего образования: проблемы введения курса естествознания. Материалы Международной школы-семинара "Физика в системе высшего и среднего образования России" (Июнь 2014, Москва, МАИ) под. ред. проф. Г.Г. Спирина, М.:АПР, 2014 – 278 с., С. 95-97.

2. Примерные программы по учебным предметам. – Естествознание. 10-11 кл., М.: Просвещение, 2010.

ВОЗМОЖНОСТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНОГО ОБРАЗОВАНИЯ С УЧЕТОМ ЛУЧШЕГО МИРОВОГО ОПЫТА

С.А. Радченко¹, С.С. Радченко²

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, radchenko.s.a.tula@mail.ru
²Тульский филиал ОАО "Т2 Мобайл", г. Тула, Россия, rsmmts@mail.ru

В современных условиях особенно важно использовать лучший мировой опыт улучшения обучения по естественнонаучным дисциплинам даже без дополнительных финансовых затрат вузов и больших изменений рабочих программ. А для этого надо понимать основные причины, снижающие качество обучения, и принимать меры для уменьшения их влияния на всех студентов.

Ведь восприятие обучаемым знаний зависит не только от качества материала, уровня подготовки учителей школ и профессорско-

преподавательских кадров вузов и от их материальной базы, но и от его личной мотивации на обучение, а также способностей к восприятию материала. Например, успехи учебной деятельности студентов примерно на 70% обусловлены именно мотивацией, а на долю способностей психологи оставляют всего 30% [1]. И это является одной из главных проблем обучения так называемого "поколения Y", к которому психологи относят студентов и школьников, которые во всем мире не стремятся строить долгосрочные связи и жаждут признания, но не желают "напрягаться", почти не ставят профессиональные цели, имеют меньший уровень ответственности и сохраняют ряд черт подросткового возраста [2].

Еще одной важной проблемой обучения является необходимость сразу обеспечивать понимание студентами изучаемого материала, в том числе за счет его максимально возможной визуализации, и получение ими ряда практических навыков, так как известно, что любой человек быстро забывает большую часть не понятой им информации, даже если он старательно ее заучивал и запоминал.

Поэтому необходимо решать эти проблемы с учетом мирового опыта.

Например, в самых престижных вузах Великобритании для повышения качества обучения студентам предоставляют возможность выбрать большинство предметов, которые они хотят изучать в процессе учебы для успешной работы на заранее выбранных должностях, и помогают желающим получить необходимые практические навыки и опыт, в том числе при их работе в процессе обучения.

Другой важной особенностью подготовки молодежи к работе и успешной карьере в ведущих зарубежных странах является активное участие родителей в профориентации и создании мотивации у детей для их целенаправленной учебы.

Именно поэтому профориентационная работа в ряде ведущих зарубежных стран организована так, чтобы большинство школьников к восьмому классу уже выбирали не только направления своей профессиональной деятельности, но и желательные должности, а также какие именно знания будут особенно нужны.

Это доказывает, что одним из самых перспективных способов массового обеспечения улучшения обучения студентов и школьников является усиление:

- их мотивации учиться и создание необходимых условий для этого в семье, школах и вузах, причем как можно раньше для каждого обучаемого;
- целевой подготовки будущих учителей к профориентационной работе;
- целевого взаимодействия школ и вузов с заинтересованными семьями.

Поэтому в Тульском государственном педагогическом университете им. Л.Н. Толстого в результате многолетней целенаправленной деятельности [3-11] подготовлены реальные возможности для комплексного решения этих проблем обучения без больших дополнительных затрат и изменений рабочих программ на основе применения лучшего мирового опыта улучшения обучения в вузах.

Во-первых, уже созданы условия для того, чтобы с первого семестра обеспечивать лучшее понимание студентами-первокурсниками, где и кем они хотят работать, какие требования предъявляются к соискателям выбранных ими привлекательных должностей и на какие дисциплины надо обратить внимание.

1. Для достижения этого Будникова С. П., Просперова Н. В., Радченко С. А., Радченко С. С. и Петрова М. С. разработали инновационные методические рекомендации для студентов всех специальностей "Практические навыки и опыт для безопасности жизнедеятельности, трудоустройства, успешной карьеры", направленные университетом в октябре 2015 года в Министерство образования и науки Российской Федерации с отчетом по профориентации. Их использование при преподавании курса "Безопасность жизнедеятельности" для проведения практических занятий и выполнения самостоятельной работы всеми студентами обеспечит, что все первокурсники в первом семестре будут лучше понимать требования своих будущих работодателей и готовиться к ним. Поэтому все студенты уже в первом семестре будут разрабатывать программу повышения своей конкурентоспособности при трудоустройстве и работе.

2. Изданы методические рекомендации для студентов всех специальностей "Планирование и обеспечение успешной карьеры выпускника" [7].

3. Разработан инновационный организационно-экономический метод для улучшения обучения студентов и школьников за счет лучшего использования потенциала вуза, школы и семьи с учетом опыта ведущих стран мира [3-11].

4. ТГПУ им. Л. Н. Толстого создана в соответствии с Федеральным законом № 217-ФЗ от 02.08.2009 инновационная фирма (ООО Инновационно-внедренческое учебно-производственное предприятие "Энергосбережение, безопасность жизнедеятельности, экономия"), способная помогать студентам, школьникам и родителям планировать и обеспечивать подготовку к успешной карьере, повышая качество обучения и мотивацию учиться по необходимым в будущем предметам и обеспечивая получение ими важных навыков и опыта [7].

Во-вторых, ученый совет ТГПУ им. Л. Н. Толстого рекомендовал учить студентов вопросам планирования карьеры и при изучении ими

других курсов, в связи с чем в некоторые рабочие программы также уже вносятся изменения.

В-третьих, использование указанной инновационной фирмы в учебном процессе позволяет облегчить получение студентами углубленных знаний и практических навыков, полезных для будущей работы, по ряду естественнонаучных дисциплин даже без дополнительных финансовых затрат вуза за счет отработанных в ряде ведущих стран мира эффективных форм сотрудничества с семьями обучаемых, позволяющих улучшать их учебу и конкурентоспособность.

Использование таких новых возможностей позволит заинтересованным студентам и их семьям не только мечтать об их лучшем будущем и успешной карьере, надеясь на счастливый случай, но и целенаправленно готовиться к нему, эффективнее используя возможности вуза и семьи во время обучения.

Библиографический список

1. Виштаков О. В. Мотивационные предпочтения абитуриентов и студентов // Социологические исследования. 2002. № 2. С. 135-138.

2. Будникова С.П. Становление студента как субъекта будущей профессиональной деятельности // Содействие трудоустройству и адаптации к рынку труда студентов и выпускников учреждений профессионального образования Тульской области: Сб. матер. II Регион. науч.-практ. конф. со Всероссийским участием (г. Тула, 13 октября 2015 г.). Тула: Изд-во ТулГУ, 2015. С. 5-8.

3. Радченко С.А., Радченко С.С. Метод улучшения технико-технологической и экономической подготовки молодежи без дополнительного финансирования // Технологическое образование в условиях инновационного развития педагогики: Матер. Межд. науч.-практ. конф. МПГУ (Москва, 19-21 марта 2014 г.). М.: Изд-во МПГУ, 2014. С. 202-206.

4. Радченко С.А., Радченко С.С. Способ обучения по индивидуальным траекториям без дополнительных расходов для получения студентами навыков, опыта и стажа работы // Актуальные проблемы проектирования и реализации конкурентоспособных образовательных программ: Матер. XLI учеб.-метод. конф. проф.-препод. состава, аспирантов, магистрантов, соискателей ТГПУ им. Л.Н. Толстого. Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2014. С. 64-71.

5. Радченко С.С. Инновационный метод малозатратного улучшения обучения молодежи // Экономика и управление: научно-практический журнал. 2015. № 1. С. 99-102.

6. Радченко С.С., Радченко С.А. Проблемы охраны труда и трудоустройства молодежи и инновационный малозатратный метод их решения // Технологическое-экономическое образование: достижения, инновации, перспективы: Межвуз. сб. статей XVI Международной науч.-практ. конф. Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2015. С. 439-444.

7. Планирование и обеспечение успешной карьеры выпускника: Метод. рекомендации для студентов всех специальностей / С.П. Будникова, Н.В. Просперова, С.А. Радченко, С.С. Радченко. Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2015. 262 с.

8. Радченко С.А. Инновационные возможности для комплексного повышения качества обучения по охране труда, безопасности жизнедеятельности и другим курсам // Обеспечение качества учебного процесса: традиции и инновации: Матер. XLII учеб.-метод. конф. проф.-препод. состава, аспирантов, магистрантов, соискателей ТГПУ им. Л.Н. Толстого. – Тула: Изд-во ТГПУ им. Л. Н. Толстого, 2015. С. 207-211.

9. Радченко С.А., Радченко С.С. Инновационный многоцелевой тренинг как способ улучшения обучения и трудоустройства студентов // Обеспечение качества учебного процесса: традиции и инновации: Матер. XLII учеб.-метод. конф. проф.-препод. состава, аспирантов, магистрантов, соискателей ТГПУ им. Л. Н. Толстого. – Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2015. С. 213-217.

10. Радченко С.С., Радченко С.А. Инновационный "Центр карьеры" - возможность без затрат улучшить обучение, доход и трудоустройство студентов и аккредитационные показатели вуза // Обеспечение качества учебного процесса: традиции и инновации: Матер. XLII учеб.-метод. конф. проф.-препод. состава, аспирантов, магистрантов, соискателей ТГПУ им. Л. Н. Толстого. – Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2015. С. 221-224.

11. Радченко С.А., Просперова Н.В., Радченко С.С. Инновационные возможности для целевого получения студентами навыков и опыта, способствующих их трудоустройству и адаптации на рынке труда // Содействие трудоустройству и адаптации к рынку труда студентов и выпускников учреждений профессионального образования Тульской области: Сб. матер. II Регион. науч.-практ. конф. со Всероссийским участием (13 октября 2015 г.). Тула, Изд-во ТулГУ, 2015. С. 47-50.

МЕТОД КОМПЛЕКСНОГО РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ УЛУЧШЕНИЯ ОБУЧЕНИЯ МОЛОДЕЖИ И ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ ВУЗОВ И УЧИТЕЛЕЙ ШКОЛ

С.А. Радченко

ТГПУ им. Л.Н. Толстого, г. Тула, Россия, radchenko.s.a.tula@mail.ru

В настоящее время перед системой образования поставлены задачи: 1 – повысить результативность и качество обучения в школах и вузах, формируя нужные работодателям компетенции и практические навыки; 2 – постоянно повышать квалификацию учителей школ, которую им придется подтверждать для получения доплаты; 3 – эффективнее совершенствовать методы обучения.

Особенно трудно будет обеспечить это при экономическом кризисе по естественнонаучным курсам, требующим дорогого материально-технического обеспечения, используя только традиционные методы. Поэтому для быстрого, доступного и наименее затратного улучшения ситуации можно уже с 2016 года использовать инновационный метод комплексного решения проблем массового и значительного улучшения обучения студентов и школьников и повышения квалификации учителей школ и преподавателей вузов, ведущих занятия по ряду естественнонаучных дисциплин, необходимых для будущего выпускников и позволяющих повысить конкурентоспособность при трудоустройстве [1-9].

Одним из главных преимуществ этого инновационного метода является то, что он позволяет заметно улучшить качество обучения многих школьников и студентов и без дополнительного бюджетного финансирования и изменений учебных программ за счет усиления мотивации молодежи к изучению важных для успешной карьеры дисциплин и к целенаправленному обучению в школе и вузе по индивидуальным траекториям с учетом лучшего опыта ведущих стран.

Дело в том, что в ряде ведущих зарубежных стран при воспитании детей родители и учителя стремятся как можно раньше обеспечить восприятие ими учебы как основы для получения привлекательной работы с высокой зарплатой, в результате чего большинство школьников уже к восьмому классу выбирают желательные должности и точно знают, что им необходимо знать и уметь к окончанию школы или вуза, чтобы их получить и реализовать свою мечту. В результате этого уже в старших классах большинство их целенаправленно учат полезные в будущем предметы, а к не делающим этого отношение сверстников обычно плохое (их называют лузерами), что усиливает мотивацию учиться.

Но у части российских школьников и даже студентов менталитет пока другой, поэтому к активному получению знаний и практических навыков они не стремятся, в том числе их из-за неумения или нежелания целенаправленно готовиться к будущей профессиональной деятельности [1-10]. Поэтому без решения этой проблемы усилия государства, школ и вузов в целях повышения качества подготовки всех выпускников могут быть недостаточно эффективны.

Проводившееся 2 года анкетирование почти всех студентов 3 курса ТГПУ им. Л. Н. Толстого, а также тысяч жителей Тульской области, имеющих детей [3-5], позволило сделать 4 вывода, важных для улучшения обучения молодежи:

- во-первых, даже на третьем курсе многие студенты плохо представляют, где и кем они будут работать после вуза и что им необходимо знать и уметь;

- во-вторых, мало кто из студентов хочет что-то делать дополнительно во время обучения для повышения конкурентоспособности при трудоустройстве;

- в-третьих, даже если студенты говорят о желании лучше подготовиться к успешной карьере, то без помощи семьи они реально ничего сделать не могут;

- в-четвертых, большинство заполнивших анкеты родителей сообщили:

- о желании готовить детей к лучшей жизни (даже с 7-8 летнего возраста);

- что они не знают, как это сделать, и поэтому надеются на школу и вуз.

В связи с этим предлагается быстро и просто улучшить ситуацию за счет более эффективного и целевого взаимодействия вузов, школ и родителей, чтобы более эффективно и своевременно использовать их потенциал [1-9]. Это особенно важно при обучении нынешнего так называемого "поколения Y", к которому психологи относят студентов и школьников, которые во всем мире не стремятся строить долгосрочные связи и жаждут признания, но не желают "напрягаться", почти не ставят профессиональные цели, имеют меньший уровень ответственности и сохраняют ряд черт подросткового возраста [10].

Поэтому очень актуальным является решение двух следующих задач:

- во-первых, активнее и как можно раньше привлекать семьи к подготовке детей к лучшему будущему, оказывая им квалифицированную практическую помощь в планировании карьеры детей и в улучшении их обучения для этого;

- во-вторых, обеспечить более эффективное повышение квалификации преподавателей вузов и учителей школ, ведущих ряд естественнонаучных

дисциплин, чтобы оно включало в себя два этапа: 1 – очное или дистанционное повышение квалификации с получением соответствующего удостоверения; 2 – постоянное совершенствование методов обучения и воспитания студентов и школьников, помогая им планировать карьеру и индивидуальную траекторию обучения, чтобы получать лучшие знания и навыки с учетом мирового опыта.

Первую из этих задач наиболее просто можно решить за счет заключения и выполнения "рамочных" договоров о сотрудничестве всех заинтересованных семей с созданной ТГПУ им. Л.Н. Толстого в соответствии с Федеральным законом № 217-ФЗ от 02.08.2009 инновационной фирмой (ООО Инновационно-внедренческое учебно-производственное предприятие "Энергосбережение, безопасность жизнедеятельности, экономия"), способной помогать студентам, школьникам и родителям планировать и обеспечивать подготовку к успешной карьере, повышая качество обучения и мотивацию учиться по необходимым в будущем предметам и обеспечивая получение ими важных навыков и опыта [5]. В результате этого для любого ребенка с любого возраста можно разрабатывать и выполнять индивидуальную целевую программу улучшения его обучения и конкурентоспособности с максимальным учетом его интересов и способностей на основе лучшего использования при учебе потенциала семьи, школы и вуза.

А для решения второй задачи предлагается с осени 2016 проводить 2 раза в год на базе ТГПУ им. Л. Н. Толстого и его данной инновационной фирмы, генеральным директором которой является автор, комплексы Всероссийских учебно-выставочно-внедренческих мероприятий "Планирование и обеспечение успешной карьеры выпускника", что позволит быстрее и проще решать многие проблемы, эффективнее используя для обучения и воспитания детей потенциал заинтересованных преподавателей вузов, директоров и учителей школ и семей для улучшения подготовки молодежи по индивидуальным траекториям и без дополнительного бюджетного финансирования и изменений рабочих программ, создавая условия для лучшего получения необходимых для будущего знаний.

Библиографический список

1. Радченко С.А., Радченко С.С. Метод улучшения технико-технологической и экономической подготовки молодежи без дополнительного финансирования // Технологическое образование в условиях инновационного развития педагогики: Матер. Межд. науч.-практ. конф. МПГУ (Москва, 19-21 марта 2014 г.). М.: Изд-во МПГУ, 2014. С. 202-206.

2. Радченко С.А., Радченко С.С. Способ обучения по индивидуальным траекториям без дополнительных расходов для получения студентами навыков, опыта и стажа работы // Актуальные проблемы проектирования и реализации конкурентоспособных образовательных программ: Матер. ХLI учеб.-метод. конф. проф.-препод. состава, аспирантов, магистрантов, соискателей ТГПУ им. Л.Н. Толстого. Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2014. С. 64-71.

3. Радченко С.С. Инновационный метод малозатратного улучшения обучения молодежи // Экономика и управление: научно-практический журнал. 2015. № 1. С. 99-102.

4. Радченко С.С., Радченко С.А. Проблемы охраны труда и трудоустройства молодежи и инновационный малозатратный метод их решения // Технологическое образование: достижения, инновации, перспективы: Межвуз. сб. статей XVI Международной науч.-практ. конф. Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2015. С. 439-444.

5. Планирование и обеспечение успешной карьеры выпускника: Метод. рекомендации для студентов всех специальностей / С.П. Будникова, Н.В. Просперова, С.А. Радченко, С.С. Радченко. Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2015. 262 с.

6. Радченко С.А. Инновационные возможности для комплексного повышения качества обучения по охране труда, безопасности жизнедеятельности и другим курсам // Обеспечение качества учебного процесса: традиции и инновации: Матер. ХLIИ учеб.-метод. конф. проф.-препод. состава, аспирантов, магистрантов, соискателей ТГПУ им. Л. Н. Толстого. – Тула: Изд-во ТГПУ им. Л. Н. Толстого, 2015. С.207-211.

7. Радченко С.А., Радченко С.С. Инновационный многоцелевой тренинг как способ улучшения обучения и трудоустройства студентов // Обеспечение качества учебного процесса: традиции и инновации: Матер. ХLIИ учеб.-метод. конф. проф.-препод. состава, аспирантов, магистрантов, соискателей ТГПУ им. Л. Н. Толстого. – Тула: Изд-во ТГПУ им. Л. Н. Толстого, 2015. С.213-217.

8. Радченко С.С., Радченко С.А. Инновационный "Центр карьеры" - возможность без затрат улучшить обучение, доход и трудоустройство студентов и аккредитационные показатели вуза // Обеспечение качества учебного процесса: традиции и инновации: Матер. ХLIИ учеб.-метод. конф. проф.-препод. состава, аспирантов, магистрантов, соискателей ТГПУ им. Л. Н. Толстого. – Тула: Изд-во ТГПУ им. Л. Н. Толстого, 2015. С. 221-224.

9. Радченко С.А., Просперова Н.В., Радченко С.С. Инновационные возможности для целевого получения студентами навыков и опыта, способствующих их трудоустройству и адаптации на рынке труда // Содействие трудоустройству и адаптации к рынку труда студентов и выпускников учреждений профессионального образования Тульской

области: Сб. матер. II Регион. науч.-практ. конф. со Всероссийским участием (13 октября 2015 г.). Тула, Изд-во ТулГУ, 2015. С. 47-50.

10. Будникова С.П. Становление студента как субъекта будущей профессиональной деятельности // Содействие трудоустройству и адаптации к рынку труда студентов и выпускников учреждений профессионального образования Тульской области: Сб. матер. II Регион. науч.-практ. конф. со Всероссийским участием (г. Тула, 13 октября 2015 г.). Тула: Изд-во ТулГУ, 2015. С. 5-8.

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные доклады

<i>Борманис К., Штернберг А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Теплякова Н. А.</i> Структурные фазовые переходы в твердых растворах $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$	3
<i>Шавров В. Г., Жихарев А. М., Иржак А. В., Каманцев А. П., Коледов В. В., Лега П. В., Мазаев П. В., Маширов П. В., Шеляков А. В.</i> Эффект памяти формы в микро- и наномеханике.....	7
<i>Сидоров Н. В., Палатников М. Н.</i> Нелинейно-оптические монокристаллы ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: синтез, структура, свойства.....	11
<i>Головнев Ю. Ф.</i> Магнитные экситоны в наносистемах ферромагнитный полупроводник – парамагнитный полупроводник.....	15

Секция 1. Моделирование структур

<i>Геворгян А. А., Игонин В. А., Малеев А. В., Потехин К. А.</i> Сравнение молекулярных упаковок кристаллических структур двух хиральных лигандов.....	21
<i>Денисов И. В., Денисов А. И.</i> Угловой пограничный слой в сингулярно возмущенных параболических задачах.....	24
<i>Елисеева С. В., Евсеев Д. А., Семенцов Д. И.</i> Оптические свойства одномерного графенового фотонного кристалла с дефектом инверсии.....	27
<i>Завгородняя М. И., Лавров И. В.</i> Моделирование частотных диэлектрических характеристик пористого кремния.....	31
<i>Кудрейко А. А., Мигранова Д. Н., Мигранов Н. Г.</i> Динамика переключения электрическим полем сегнетоэлектрических жидких кристаллов типа SmC^*	35
<i>Макрушин Н. А., Ермаков А. И., Дульнев А. И., Гартман В. Л.</i> Квантово-химическое моделирование структур силицидов никеля.....	42
<i>Мельников Г. А., Игнатенко Н. М., Мельников В. Г., Черкасов Е. Н., Манжос О. А.</i> Квазикристаллическое строение кластерных систем и наночастиц.....	43
<i>Мельников Г. А., Игнатенко Н. М., Мельников В. Г., Черкасов Е. Н., Манжос О. А.</i> Критерий плавления Линдемана для кристаллов, наночастиц и кластеров в рамках кластерной модели.....	49

<i>Моос Е. Н., Савушкин О. В.</i> Осцилляции Фриделя в одномерной квантовой линии	54
<i>Назипов Д. В., Никифоров А. Е., Чернышев В. А.</i> <i>Ab initio</i> исследование обменного взаимодействия в Lu ₂ V ₂ O ₇ , Y ₂ V ₂ O ₇	58
<i>Петров В. П., Чернышев В. А., Никифоров А. Е.</i> Колебательный спектр ферроборатов RFe ₃ (BO ₃) ₄ : <i>ab initio</i> моделирование	59
<i>Чернышев В. А., Петров В. П., Никифоров А. Е.</i> Структура и динамика решетки кристаллов, допированных редкоземельными ионами: первопринципный расчет	63
<i>Шутов А. В., Малеев А. В.</i> Кластеры и координационные окружения в квазипериодических структурах	64

Секция 2. Наноразмерные гетеросистемы

<i>Волгин В. М., Любимов В. В., Гнидина И. В., Кабанова Т. Б., Давыдов А. Д.</i> Моделирование электроосаждения металлических нанопроволочек в матрицу с переменной пористостью	67
<i>Головнев Ю. Ф., Лаковцев А. Б., Нургулеев Д. А.</i> Практическое применение наносистем ферромагнитный полупроводник – парамагнитный полупроводник	71
<i>Головнев Ю. Ф., Нургулеев Д. А.</i> Анализ кинетической модели двойной квантовой ямы EuO-SrO-EuO	74
<i>Головнев Ю. Ф., Нургулеев Д. А.</i> Гигантское спиновое расщепление экситонных состояний в нанослое EuO	77
<i>Головнев Ю. Ф., Нургулеев Д. А.</i> Обменное взаимодействие и триплетные экситоны в наноразмерной системе EuO	80
<i>Ермолов А. В., Головнев Ю. Ф., Нургулеев Д. А.</i> Энергетические диаграммы гетеропереходов PbS-EuS и SmS-EuS	85
<i>Королева Л. И., Морозов А. С., Жакина Э. С., Баташев И. К., Балбашов А. М.</i> Влияние магнитно-неоднородного состояния на магнетокалорический эффект в манганитах	89
<i>Никольская Л. В., Головнев Ю. Ф., Парамонов А. В., Нургулеев Д. А.</i> Расчет минизонной структуры закрытых квантовых ям в сверхрешетке PbS-EuS	93
<i>Оразов Г.</i> Зависящие от интенсивности нелинейно-оптические эффекты в фоторефрактивных кристаллах	97

Секция 3. Свойства наноматериалов

<i>Алпатов А. В., Вихров С. П., Вишняков Н. В., Рыбин Н. Б., Рыбина Н. В.</i> Методы исследования структуры поверхности тонких пленок.....	99
<i>Бобков А. А., Налимова С. С., Мошников В. А.</i> Исследование нанообъектов со структурой перколяционного кластера.....	100
<i>Борисовский П. А., Киселев Г. В., Моос Е. Н., Руденко А. И.</i> Особенность поведения углерода на электродах вакуумной и плазменной электроники	104
<i>Волгин В. М., Любимов В. В., Гнидина И. В., Кабанова Т. Б., Давыдов А. Д.</i> Моделирование электроосаждения металла через маску из монослойного коллоидного кристалла	106
<i>Евсеев Д. А., Елисеева С. В., Семенцов Д. И.</i> Поверхностные волны в структуре графен-диэлектрик	110
<i>Клюева Е. С., Маркова Г. В., Гайнулов А. С.</i> Распад γ -твдого раствора сплава $36\text{Mn}64\text{Cu}$ при старении.....	113
<i>Князук А. А., Баян Е. М., Лупейко Т. Г.</i> Свойства наноматериалов на основе диоксида титана, модифицированного ионами железа(III).....	117
<i>Курбонов Н. Б., Курбонов Г. Б.</i> Исследование влияние наноуглеродных материалов на механические и тепловые свойства полиамида-6	120
<i>Курочкин А. И., Волгин В. М., Грачев О. Е.</i> Электроэрозионная обработка микрополостей в кремнии с использованием пакетов высокочастотных импульсов	125
<i>Кустов А. И., Зеленев В. М., Мигель И. А.</i> АМД-методы как средство изучения структуры и оценки свойств наноматериалов	129
<i>Мальтанова А. М., Позняк С. К., Старикевич М. С., Гаевская Т. В.</i> Электрокаталитические свойства плотных и мезопористых пленок TiO_2 в реакции восстановления кислорода.....	135
<i>Новосветлова Е. Э., Маркова Г. В.</i> Температурный спектр внутреннего трения сплава Ti-Nb-Ta	138
<i>Семенов А. Л., Гаврилюк А. А., Середкин А. С., Моховиков А. Ю., Морозова Н. В., Голыгин Е. А., Гаврилюк Б. В., Кокорин В. И.</i> Влияние пластической деформации на магнитные и магнитоупругие характеристики быстрозакаленных наноструктурированных ферромагнетиков	142
<i>Тарасова Н. В., Силина Д. Г., Салтыков С. Н.</i> Электроосаждение нанокристаллических цинковых покрытий в условиях импульсного электролиза	146

<i>Усольцева Н. В., Коробочкин В. В.</i> О влиянии природы медьсодержащих соединений на пористую структуру продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия	150
<i>Шиляева Ю. И., Бардушкин В. В., Яковлев В. Б.</i> Прогнозирование предельных значений прочностных показателей метаматериалов на основе пористого анодного оксида алюминия.....	153

Секция 4. Системы с особыми физико-химическими свойствами

<i>Демидов В. Н., Сухаржевский С. М., Веденеева Л. Н.</i> ЭПР электрон-избыточных биоактивных наноразмерных пурпурных 1,10-фенантроцианинов Zn(II): температурные зависимости концентрации радикальных центров	158
<i>Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н., Синюгина Е. В.</i> Свойства ультрадисперсных систем на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов.....	161
<i>Мухторов Л. Г., Устинов И. И., Блохин И. В., Хохлова И. И., Атрощенко Ю. М., Шахкельдян И. В.</i> Квантово-химическое моделирование реакций нитропроизводных бензоксазолов с нуклеофилами	164
<i>Мухторов Л. Г., Устинов И. И., Блохин И. В., Атрощенко Ю. М., Шахкельдян И. В., Зорова А. К.</i> Синтез и молекулярная структура 7-метил-5,9-динитрооктагидро- 1Н-5,9-метано[1,4]оксазино[2,3-d]азоцин-2(3Н)-она	167
<i>Радченко С. А., Радченко С. С.</i> Взаимосвязь нано- и макропористости ископаемых углей с газодинамическими явлениями в шахтах.....	169
<i>Свирская Л. М.</i> Высокопроводящее состояние в низкоразмерных системах	173
<i>Сурова И. И., Иванова Е. В., Атрощенко Ю. М., Шахкельдян И. В.</i> Моно- и бициклические аддукты 3,5-динитропиридина в синтезе полифункциональных гетероциклических соединений	176
<i>Сурова И. И., Иванова Е. В., Атрощенко Ю. М., Чудакова А. А., Печенкина Т. В.</i> Синтез и конформационный анализ 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов	180
<i>Устинов И. И., Блохин И. В., Атрощенко Ю. М., Шахкельдян И. В.</i> Молекулярный дизайн нитропроизводных хинолина	185
<i>Чилачава К. Б., Васильева К. В., Швыкин А. Ю., Бойкова О. И., Атрощенко Ю. М.</i> Исследование минеральной и органической составляющей табачных изделий	189

<i>Швыкин А. Ю., Чилачава К. Б., Атрощенко Ю. М., Данелян Э. Д., Гордиенко Д. О., Чвыков П. А.</i>	
Химическая модификация гуминовых кислот торфа природными и синтетическими регуляторами роста растений и сравнительное изучение биологической активности полученных модификантов	192
<i>Швыкин А. Ю., Чилачава К. Б., Атрощенко Ю. М., Данелян Э. Д.</i>	
Химическая модификация гуминовых кислот торфа реакциями оксиметилирования и изучение сорбционной способности полученных модификантов по отношению к катионам тяжелых металлов.....	194

Секция 5. Моделирование в физике

<i>Астров М. С., Черногубовский М. А., Родин И. Ю., Запретилина Е. Р.</i>	
Моделирование нестационарного возбуждения при измерениях переходных характеристик сверхпроводников	198
<i>Бобылев Ю. В., Борисов В. В., Панин В. А., Романов Р. В.</i>	
Численный анализ автоколебаний на примере уравнения Ван дер Поля.....	202
<i>Бобылев Ю. В., Грибков А. И., Комогорова И. А., Романов Р. В.</i>	
Компьютерное моделирование физических процессов.....	207
<i>Бобылев Ю. В., Грибков А. И., Панин В. А., Романов Р. В.</i>	
Использование метода фазовой плоскости и фурье-анализа при изучении колебательных процессов в педвузе	214
<i>Бобылев Ю. В., Панин В. А., Романов Р. В., Тюрина М. О.</i>	
Движение заряженных частиц в магнитных ловушках разных конфигураций	218
<i>Бондарев А. В., Батаронов И. Л., Бармин Ю. В.</i>	
Атомная структура аморфных сплавов на основе редкоземельных металлов.....	224
<i>Бондарев А. В., Батаронов И. Л.</i>	
Моделирование магнитных свойств аморфных сплавов на основе редкоземельных металлов.....	228
<i>Волгин В. М., Любимов В. В., Гнидина И. В., Кабанова Т. Б., Давыдов А. Д.</i>	
Моделирование анодного растворения металла через маску из монослойного коллоидного кристалла	232
<i>Ельникова Л. В.</i>	
Оценки дефектной структуры железо-галлиевых сплавов в рамках модели захвата позитронов.....	236
<i>Жигунов В. В.</i>	
Математическое моделирование диффузионных процессов в бинарных дисперсных металлических системах	240

<i>Клепинина И. А., Бурцева Ю. В.</i>	
Математическое моделирование диффузионного процесса при произвольном распределении компонентов	243
<i>Колмаков Ю. Н., Левин Д. М.</i>	
Проявления аномальной диффузии в модели марковского процесса случайных блужданий частиц	246
<i>Левин Д. М., Архангельский С. И., Муравлева Л. В., Кузнецова Е. Г.</i>	
Флуктуации концентрации как источник физического уширения дифракционных максимумов	250
<i>Ростовцев Р. Н.</i>	
Электрохимический метод определения активности железа	254

Секция 6. Моделирование в биологии

<i>Короткова А. А., Булухто Н. П., Мамонтов С. Н., Дубинин М. С.</i>	
Моделирование трофической структуры элементов энтомофауны	259
<i>Постолаки А. И.</i>	
Биоматематические законы развития и формообразования зубочелюстнолицевой системы человека	262
<i>Сидоров М. А.</i>	
Природоподобная нанотехнология для энергетики	266
<i>Смирнова М. Ю.</i>	
Влияние ультрадисперсного селена на естественный патоморфоз фиброзно-кистозной болезни	272

Секция 7. Информационно-вычислительные системы

<i>Дмитриев В. Ф.</i>	
Определение понятия «энтропия» в физике и информатике	276

Секция 8. Направления развития естественнонаучного образования

<i>Кормачева А. Н., Добрынина И. В.</i>	
О математических методах определения эффективности использования информационно-коммуникационных технологий в предметной подготовке магистрантов	283
<i>Кустов А. И., Зеленев В. М., Мигель И. А.</i>	
Модернизация современного естественнонаучного образования на основе выявления и развития его перспективных направлений	287
<i>Плешакова Н. Л., Клепинина И. А.</i>	
Проблемы реализации интегративного подхода при подготовке магистров по программе «Практическое естествознание»	292

Радченко С. А., Радченко С. С.

Возможности совершенствования естественнонаучного образования
с учетом лучшего мирового опыта 296

Радченко С. А.

Метод комплексного решения проблем улучшения обучения молодежи
и повышения квалификации преподавателей вузов и учителей школ 301

Научное издание

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР,
СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА, НАНОТЕХНОЛОГИИ**

***Сборник материалов
III Международной научной конференции***

Тула, 18–21 апреля 2016 года

Тексты печатаются в авторской редакции.
Оригинал-макет предоставлен редколлегией сборника.

Подписано в печать 10.03.2016. Формат 60×90/16.
Бумага офсетная. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 19,6. Тираж 120 экз. Заказ 16/006. «С» 1670.

Издательство Тульского государственного педагогического университета
им. Л. Н. Толстого. 300026, Тула, просп. Ленина, 125.

Отпечатано в Издательском центре ТГПУ им. Л. Н. Толстого.
300026, Тула, просп. Ленина, 125.