

Учредитель – ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет».

Редакционная коллегия серии:

д.ф.-м.н., профессор **Бескачко В.П.**

(отв. редактор);

к.ф.-м.н., доцент **Голубев Е.В.**

(отв. секретарь);

д.т.н., профессор **Гуревич С.Ю.,**

к.ф.-м.н., профессор **Заляпин В.И.,**

д.х.н., профессор **Лыкасов А.А.,**

д.ф.-м.н., профессор **Менихес Л.Д.,**

д.т.н., профессор **Михайлов Г.Г.,**

д.х.н., профессор **Рябухин А.Г.**

Серия основана в 2001 году.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-26455 выдано 13 декабря 2006 г. Федеральной службой по надзору законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory»

Решением Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора и кандидата наук»

Подписной индекс 29024 в объединенном каталоге «Пресса России»

Периодичность выхода – 2 номера в год

СОДЕРЖАНИЕ

Математика

| | |
|--|----|
| НАЙШТУТ Ю.С. Вариационный принцип для сплошных сред, обладающих памятью формы..... | 4 |
| ТАРАЩАНСКИЙ М.Т. Экстремальные продолжения меры | 12 |

Физика

| | |
|--|----|
| АКИМОВА В.М., БРЫЗГАЛОВ А.Н. Определение оптимальной концентрации активной примеси неодима кристаллов калий-гадолиниевого вольфрамата..... | 19 |
| БЕЛЕНКОВ Е.А., ЗИНАТУЛИНА Ю.А. Закономерности формирования соединений углеродных нанотрубок на основе дефекта 5-7 | 23 |
| БРЫЗГАЛОВ А.Н., ФОКИН А.В., АХМЕТШИН К.Ф., ФАЛЬКОВА О.Н. Исследование фото- и термолюминесценции кристаллов кварца с рыхлой структурой, допированных медью | 30 |
| БУХТОЯРОВ О.И., ВОРОНЦОВ Б.С., БАБИНА И.А. Анионная структура фторфосфатных расплавов на основе метафосфата натрия по расчетам методом Монте-Карло..... | 33 |
| ЕМЕЛЬЯНЕНКО А.В. Методика расчета констант упругости наклонного смектика..... | 38 |
| ЕМЕЛЬЯНЕНКО А.В. Теория перехода из нематического состояния в смектическое..... | 43 |
| КАРИМОВ Б.Х. Фотовольтаический эффект в пьезо- и сегнетоэлектриках | 50 |
| КУЦ Д.А., ВОРОНЦОВ А.Г. Об аномальной дисперсии звука и структуре жидкости | 54 |
| МАЛЬЦЕВ И.В., МИРЗОЕВ А.А., ДАНИЛОВ Д.А. Трудности достижения предела изотермического режима при МД-моделировании кристаллизации с термостатом Нозье-Гувера | 56 |
| СИМОНЕНКО В.А., СКОРКИН Н.А., ЕЛСУКОВ В.П., УГЛОВ А.С. Математическое моделирование мегацунами | 62 |
| СОЛОВЬЕВ А.А., БЕРЕЗИН В.М. Применение модели свободных электронов к тонким пленкам меди на поликоровых подложках..... | 70 |
| СУВОРОВА А.М., ЛАПАНИК А.В., ХААЗЕ В., ПОДГОРНОВ Ф.В. Аномальный диэлектрический отклик сегнетоэлектрических жидких кристаллов, допированных одностеночными углеродными нанотрубками | 74 |

Химия

| | |
|--|-----|
| БАХАРЕВ Н.А., БОБЫРЕНКО Ю.Я. Колебания окислительно-восстановительного потенциала в реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия..... | 79 |
| БОБЫРЕНКО Ю.Я. Сверхбыстрая коагуляция и сверхстабилизация дисперсий оксида титана в присутствии карбоновых кислот и ионов титана (IV+) | 84 |
| МАВРИНСКАЯ Н.А., МАВРИНСКИЙ А.В., БАУМГАРТЕН М., БАЙТИНГЕР Е.М., ЕВСЮКОВ С.Е., ПЕСИН Л.А. Влияние условий и продолжительности хранения на интенсивность сигнала ЭПР химически дегидрофторированных производных поливинилиденфторида..... | 88 |
| МАРКОВ Б.А., СУХАРЕВ Ю.И., ЛЕБЕДЕВА И.Ю. Моделирование поведения гелей оксигидрата циркония в условиях самопроизвольного пульсационного электротока..... | 92 |
| РУДЕНКО Э.И., БЕЛКАНОВА М.Ю., НАБОКОВА Н.В. Стехиометрия и свойства фенилфлуороната германия в смешанных растворителях..... | 99 |
| РЯБУХИН А.Г. Взаимосвязь термических и кристаллических констант оксидов щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba, Ra) и магния | 104 |
| СУХАРЕВ Ю.И. Эмиссионно-волновая двойственность поведения периодических процессов в оксигидратах d- и f- элементов..... | 107 |
| ЧВАНОВА А.Н., КРАСНЕНКО Т.И., ПЕТРОВА С.А., ЗАХАРОВ Р.Г., РОТЕРМЕЛЬ М.В., ВИКТОРОВ В.В. Кристаллохимическое описание термического расширения пированадата марганца β -Mn ₂ V ₂ O ₇ | 117 |

CONTENTS

Mathematics

- NEUSTADT Y.S. Variational principle for shape memory solids4
TARASHCHANSKII M.T. Extreme extensions of measures..... 12

Physics

- AKIMOVA V.M., BRYZGALOV A.N. Optimal percentage evaluation of the active impurity of the neodymium crystals of the potassium gadolinium wolframate 19
BELENKOV E.A., ZINATULINA Y.A. Rules of the wiring carbon nanotubes formation on the basis of the defect 5-7.....23
BRYZGALOV A.N., FOKIN A.V., AKHMETSHIN K.F., FALKOVA O.N. Study of photo- and thermoluminescence of the quartz crystals with loose structure doped with copper..... 30
BUKHTOYAROV O.I., VORONTSOV B.S., BABINA I.A. Anionic structure of the fluorophosphates liquid melts on the sodium metaphosphate base by means of Monte-Carlo method calculation..... 33
EMEL'YANENKO A.V. Method of calculation of the elasticity constants for tilted smectic 38
EMEL'YANENKO A.V. Theory of nematic-smectic phase transition..... 43
KARIMOV B.K. The photovoltaic effect in the piezoelectrics and ferroelectrics..... 40
KUTS D.A., VORONTSOV A.G. On anomalous sound dispersion and the structure of liquid 54
MALTSEV I.V., MIRZOEV A.A., DANILOV D.A. Problems of the isometric mode limit attainment during MD-modelling of crystallization using Nose-Hoover thermostat 56
SIMONENKO V.A., SCORKIN N.A., ELSUKOV V.P., UGLOV A.S. Mathematical modeling of magatsunamis 62
SOLOV'YEV A.A., BEREZIN V.M. Free-electron model applying to the thin copper films on the alumina ceramic substrates..... 70
SUVOROVA A.M., LAPANIK A.V., HAAZE V., PODGORNOV F.V. Irregular dielectric response of the ferroelectric liquid crystals doped with the single-wall carbon nanotubes 74

Chemistry

- BAKHAREV N.A., BOBYRENKO Y.Y. Oxidation-reduction potential changing during ethane diacid oxidation with the potassium permanganate..... 79
BOBYRENKO Y.Y. Superfast coagulation and superstabilization of the titanium oxide dispersions over the carboxylic acids and titanium ions (IV+)..... 84
MAVRINSKAYA N.A., MAVRINSKIY A.V., BAUMGARTEN M., BAITINGHER E.M., EVSYUKOV S.E., PESIN L.A. Influence of the conditions and period of storage on the electron pragmatic resonance signal strength of the chemically dehydrofluoride derivants of the polyvinylidene fluoride..... 88
MARKOV B.A., SUKHAREV Y.I., LEBEDEVA I.Y. Behavior simulation of the zirconium oxyhydrate gels in the conditions of spontaneous oscillatory current flow..... 92
RUDENKO E.I., BELKANOVA M.Y., NABOKOVA N.V. Stoichiometry and phenyl fluoronate of germanium in the mixed solvents 99
RYABUKHIN A.G. Interaction of the thermal and crystal constants of the alkaline-earth elements oxides (Ca, Sr, Ba, Ra) and Magnesium 104
SUKHAREV Y.I. Emissive-wave duality of periodic processes behavior in the oxyhydrates of d- and f- elements 107
CHVANOVA A.N., KRASNENKO T.I., PETROVA S.A., ZAKHAROV R.G., ROTERMEL M.V., Viktorov V.V. Crystal-chemical description of the thermal expansion of manganese pyrovanadate $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 117

ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП ДЛЯ СПЛОШНЫХ СРЕД, ОБЛАДАЮЩИХ ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

Ю.С. Найштут

В рамках механики сплошной среды без анализа микрофизики явления рассматриваются две задачи деформирования сплавов с памятью формы: нагружение силами при постоянной температуре и «обратная деформация», сопровождающаяся затратами тепла, происходящая при другой, но также постоянной температуре. Каждый из этапов деформирования описывается своим вариационным принципом и для него доказываются существование обобщенных решений.

Ключевые слова: механика сплошных сред, среды с памятью формы, вариационные принципы.

Сплавы типа нитинола, механическое поведение которых интенсивно изучается в последние десятилетия [1–6], отличаются от большинства металлов тем, что после пластического деформирования силами и последующего нагревания способны восстанавливать первоначальную форму. Термодинамический анализ напряженно-деформированного состояния сплавов с памятью формы требует решения системы дифференциальных уравнений с разрывными функциями, что затрудняет доказательство существования решений в связанной задаче термопластичности. В то же время квазистатическое деформирование внешней нагрузкой сплавов типа нитинола при постоянной температуре хорошо описывается феноменологически классической моделью Прандтля–Рейсса с трансляционным упрочнением [2–4], для которой справедлив вариационный принцип типа Рейсснера и доказываются существование обобщенных решений.

По-видимому, нельзя предложить физически приемлемый вариационный принцип, справедливый при произвольных деформациях и температуре. Поэтому цель настоящей работы состоит в том, чтобы отдельно рассмотреть две стадии деформирования сплавов с памятью формы: деформирование силами при постоянной температуре и «обратную деформацию», сопровождающуюся затратами тепла. Каждый из этапов деформирования описывается своим вариационным принципом и для него доказываются существование обобщенных решений.

В разд. 1 приводятся эвристические соображения по формулировке вариационных принципов для материалов с памятью формы без точного определения пространств вводимых функций. Математические определения и доказательства принципов содержатся в разд. 2. Главные трудности при доказательстве теоремы существования на основе вариационного принципа отчетливо проявляются на идеализированной модели, когда отсутствует упрочнение, а гладкая поверхность нагружения заменяется поверхностью Мизеса. Учет указанных факторов не вызывает дополнительных осложнений, в связи с чем эта упрощенная идеально пластическая модель изучается в дальнейшем.

1. Формулировка вариационных принципов. При одноосном растяжении идеально пластических материалов с памятью формы кривые напряжение – деформация зависят от температуры и имеют вид, показанный на рис. 1, $T_0 < T_1 < T_{2\varepsilon}$. Деформирование при «комнатных» температурах T_0, T_1 соответствует поведению идеальных упругопластических материалов с пределами текучести σ_0, σ_1 . Если же испытание производится при температуре $T_{2\varepsilon}$, то наблюдаются две поверхности σ_1 и $\sigma_{2\varepsilon}$ на которых прослеживаются большие деформации разных знаков. Остаточная деформация в последнем случае отсутствует. Если $\sigma_{2\varepsilon} \rightarrow 0$, то $T_{2\varepsilon} \rightarrow T_2$ и число T_2 называют температурой восстановления формы.

Кривые на рис. 1 допускают другое толкование. Рассмотрим две стадии деформирования среды. На первой стадии приложим напряжения $\sigma \leq \sigma_0$ при температуре T_0 . Затем снимем нагрузку и измерим остаточную деформацию ε_0 . На втором этапе поднимем температуру до зна-

чения T_2 без дополнительного нагружения. Образец должен вернуться в первоначальное состояние. Упругопластическое поведение на первом этапе было изучено [7, 8]. Видоизменим изложенное в [7, 8], чтобы результаты стали применимы и ко второму этапу температурных деформаций.

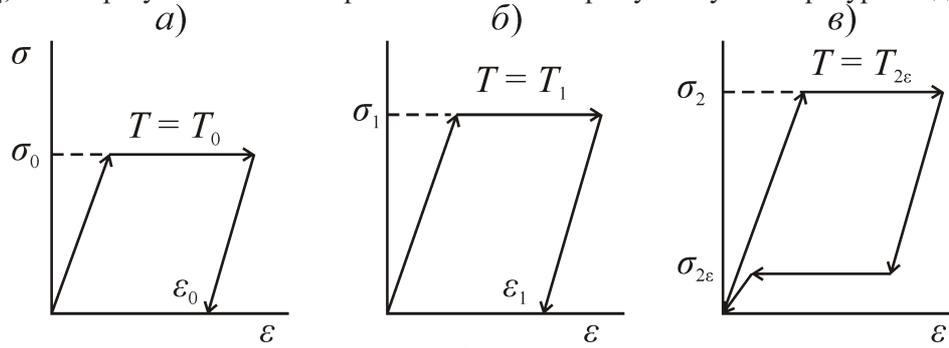


Рис. 1

Изучим задачу применительно к сплошной трехмерной среде с условием текучести Мизеса

$$s_{ij}^2 = 2k^2; s_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma \delta_{ij}, \sigma = \sigma_{ii} / 3. \quad (1)$$

Здесь k – предел текучести материала на сдвиг, s_{ij} – девиатор напряжений, σ_{ij} – тензор напряжений, δ_{ij} – символ Кронекера.

Следуя [9], будем называть тензор напряжений σ_{ij} допустимым, если его девиатор удовлетворяет соотношению $s_{ij}^2 \leq 2k^2$. Если же девиатор s_{ij}^0 удовлетворяет неравенству $s_{ij}^0 s_{ij}^0 \leq 2k_0^2$, $k_0 < k$, то отвечающий ему тензор σ_{ij}^0 назовем безопасным.

Выбираем в качестве определяющих параметров поведения континуума тензор напряжений σ_{ij} и скаляр λ , связанный с тензором скоростей пластической деформации ϵ_{ij}^p зависимостью [10]

$$\dot{\lambda} = \lambda_{2ij} \epsilon_{ij}^p; \epsilon_{ij}^p = \epsilon_{ij} - \epsilon_{ij}^e, \epsilon_{ij}^e = E_{ijkl}^{-1} \dot{\sigma}_{kl}. \quad (2)$$

Точкой обозначено дифференцирование по времени, ϵ_{ij} – тензор скоростей деформаций, E_{ijkl} – тензор модулей упругости. Тензор λ_{2ij} возьмем по рекомендации Прагера [11, 12]

$$\lambda_{2ij} = \sigma_{ij}. \quad (3)$$

Плотность изменения внутренней энергии определим по формуле

$$\dot{U} = E_{ijkl}^{-1} \sigma_{ij} \dot{\sigma}_{kl} + \dot{\lambda}, \quad (4)$$

основанной на следующем требовании: процесс упругопластического деформирования сплошной среды при постоянной температуре и отсутствии притока тепла должен описываться законом Прандтля–Рейсса

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^e + \epsilon_{ij}^p = E_{ijkl}^{-1} \dot{\sigma}_{kl} + \epsilon_{ij}^p.$$

Формальная свертка этого выражения с тензором σ_{ij} приводит к равенствам

$$\dot{U} = \sigma_{ij} \epsilon_{ij}, \dot{U} = E_{ijkl}^{-1} \sigma_{ij} \dot{\sigma}_{kl} + \sigma_{ij} \epsilon_{ij}^p,$$

а интеграл от последнего выражения по объему и времени равносильен первому началу термодинамики, если нет притока тепла ($\dot{q} = 0$).

Таким образом, если принять закон Прандтля–Рейсса в качестве определяющего соотношения, то для внутренней энергии имеем выражение (4), где $\dot{\lambda} = \sigma_{ij} \epsilon_{ij}^p$.

Тот же результат получается, если формально потребовать выполнения соотношений (2)–(4) и вывести из законов термодинамики правило разделения деформации на упругую и пластическую части. Действительно, из первого начала термодинамики при $\dot{q} = 0$ следует

$$\dot{U} = \sigma_{ij} \epsilon_{ij} = E_{ijkl}^{-1} \sigma_{ij} \dot{\sigma}_{kl} + \sigma_{ij} \epsilon_{ij}^p, \quad (5)$$

что равносильно разделению деформации на упругую и пластическую части:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^e + \varepsilon_{ij}^p = E_{ijkl}^{-1} \dot{\sigma}_{kl} + \varepsilon_{ij}^p. \quad (6)$$

Наконец, примем постулат Друкера о нормальности вектора ε_{ij}^p к поверхности нагружения (1) и найдем [13]

$$\varepsilon_{ij}^p = \lambda_p s_{ij}, \quad \varepsilon_{ii}^p = 0. \quad (7)$$

Подставляя выражения (7) в условие (1), определим параметр λ_p и девиатор s_{ij}

$$\lambda_p^2 = \varepsilon_{ij}^p \varepsilon_{ij}^p / 2k^2, \quad s_{ij} = k\sqrt{2} \varepsilon_{ij}^p (\varepsilon_{ij}^p \varepsilon_{ij}^p)^{-1/2}. \quad (8)$$

Выражение для скорости изменения плотности внутренней энергии преобразуется к виду

$$\dot{U} = f + h, \quad f = E_{ijkl}^{-1} \sigma_{ij} \dot{\sigma}_{kl}, \quad h = k\sqrt{2} (\varepsilon_{ij}^p \varepsilon_{ij}^p)^{1/2}. \quad (9)$$

Таким образом, постулируя соотношения (3), (4), обнаруживаем не только разделение деформации на обратимую и необратимую части, но и автоматическое выполнение первого начала термодинамики при изотермической деформации сплошной среды без притока тепла. Второе начало термодинамики также выполняется автоматически, поскольку выражение f можно отождествить со скоростью изменения свободной энергии Гельмгольца, а отсутствие подводимого тепла ($\dot{q} = 0$) и выражение (9) дают соотношение

$$0 = \dot{q} < T\dot{s} = h,$$

где T – температура, а \dot{s} – скорость изменения энтропии, объединяющее в одной формуле два основных закона термодинамики при изотермическом нагружении, как это отражено в формулах (29), (30) работы [10].

В итоге получается, что постановка задачи изотермического деформирования упругопластических тел в окончательном виде не содержит ни температуры, ни законов термодинамики. Остается невыясненным, как преобразуется «скрытая теплота пластического плавления» h . Предполагается, что эта часть энергии рассеивается в окружающую среду. Последний процесс протекает столь быстро (или деформация настолько медленная), что основные параметры течения не меняются. Именно такие процессы изучаются далее.

Аналогия между пластическим течением при постоянной температуре и плавлением была замечена Борном и Фюртом [14] – оба явления сопровождаются рассеянием внутренней (скрытой) энергии в окружающую среду. Формула (4), так же как уравнения Прандтля–Рейсса, обеспечивает конкретный механизм рассеяния: вначале при постоянной температуре работа внешних сил преобразуется во внутреннюю энергию образца; последняя затем рассеивается во внешнее пространство с коэффициентом теплопроводности, равным бесконечности.

Пусть на упругопластическое тело, занимающее область D с границей $\partial D = \partial D_u + \partial D_p$, действует система объемных сил X_i , причем на поверхности ∂D_u равны нулю скорости, а на ∂D_p – поверхностные силы. Интервал времени, в течение которого происходит деформирование, обозначим $[0, t]$. Предположим, что в любой момент времени найдется безопасное статически допустимое распределение напряжений σ_{ij}^0 , когда при любых скоростях v_i имеет место равенство

$$\int_D \sigma_{ij}^0 \varepsilon_{ij} dx - \int_D X_i v_i dx = 0. \quad (10)$$

Задача об упругопластическом поведении среды состоит в нахождении таких тензора σ_{ij} и вектора v_i , чтобы для функции состояния $\dot{U}(\sigma_{ij}, \varepsilon_{ij}^p)$ (9) при любых σ_{ij} выполнялись соотношения (5) и уравнения (1), (7). Внутренний параметр λ определяется из равенств (2), (3), а вектор нагрузки X_i удовлетворяет равенству (10).

Было показано [7, 8], что сформулированная задача равносильна нахождению седловой точки функции Лагранжа

$$L(\sigma_{ij}, v_i) = \frac{1}{2} \int_{D \times [0, t]} E_{ijkl}^{-1} \dot{\sigma}_{ij} \dot{\sigma}_{kl} dV + \int_{D \times [0, t]} (\dot{\sigma}_{ij}^0 \varepsilon_{ij} - \dot{\sigma}_{ij} \varepsilon_{ij}^p) dV, \quad dV = dx_1 dx_2 dx_3 dt, \quad (11)$$

на множестве произвольных скоростей v_i и девиаторов $s_{ij}^2 \leq 2k^2$.

Если справедливо соотношение (10), то обобщенное решение (11) существует. Из этого факта вытекает выполнение равенства (6) и первого начала термодинамики в форме (5). Поскольку $\dot{\lambda} \geq 0$, то справедливо второе начало термодинамики в форме неравенства Клаузиуса–Дюгема

$$\dot{q} \leq T\dot{s}, \tag{12}$$

так как в отсутствие внешнего теплового потока ($\dot{q} = 0$) скорость изменения внутренней энергии может быть представлена в виде

$$\dot{U} = f + T\dot{s},$$

где $T\dot{s}$ – скорость диссипации энергии.

Механический смысл существования седловой точки в сплошной среде состоит в следующем. До тех пор пока нагрузка такова, что можно указать в любой точке тела допустимый тензор σ_{ij}^0 , решение существует.

Снизим нагрузку σ_{ij}^0 до значения $\varepsilon_0 \sigma_{ij}^0$, где ε_0 – малое число. Пусть напряженному состоянию в точке x_i , испытывающей при нагрузке σ_{ij}^0 пластические деформации, отвечает в пространстве напряжений тензор А, а при нагрузке $\varepsilon_0 \sigma_{ij}^0$ – тензор В (рис. 2). Нагреем тело до температуры $T_{2\varepsilon}$ (рис. 1,в).

Рассмотрим девятимерное многообразие R , ограниченное поверхностями $\{S : s_{ij}^2 = 2k_2^2\}$ и $\{S_\varepsilon : s_{ij}^2 = 2\varepsilon^2 k_2^2\}$. Поверхность S_ε – это результат подобного преобразования поверхности S с малым числом ε . Назовем тензор σ_{ij} допустимым, если выполнено включение $\sigma_{ij} \subset R$ (рис. 3). Тензор σ_{ij} будем считать безопасным, если имеет место включение $\sigma_{ij} \subset R_0$. Многообразие $R_0 \subset R$, ограничено поверхностями $\{S^0 : s_{ij}^2 = 2k_{02}^2\}$ и $\{S_\varepsilon^0 : s_{ij}^2 = 2\varepsilon_1 k_2^2\}$, а входящие в определения поверхностей постоянные удовлетворяют неравенствам $k_{02} < k_2, \varepsilon_1 > \varepsilon$.

Если ввести гипотезу о том, что при температуре $T_{2\varepsilon}$ под нагрузкой $\varepsilon_0 \sigma_{ij}^0$ в сплавах типа нитинола происходят «обратные» деформации, требующие дополнительных затрат тепла, а напряжения σ_{ij} являются допустимыми, то в согласии с законами упругопластического поведения можно сравнительно просто объяснить эффект памяти формы. Действительно, продолжим подводить тепло интенсивностью \dot{q} . Если в этом процессе точка В окажется на поверхности S_ε , то возможна пластическая деформация $\varepsilon_{ij}^{pe} = -\varepsilon_{ij}^p$ в силу подобия поверхностей S и S_ε . Ясно, что приведенное рассуждение справедливо при отказе от постулата Друкера в первоначальной форме ($(\sigma_{ij} - \sigma_{ij}^*) \varepsilon_{ij}^p \geq 0$, где σ_{ij} – действительное, σ_{ij}^* – любое возможное поле напряжений) и использовании его локального следствия $\dot{\sigma}_{ij} \varepsilon_{ij}^p = 0$ (либо условия Циглера об ортогональности термодинамических сил и потоков). Такой подход часто применяют в задачах термопластичности [15].

В качестве внутренних параметров среды выбираем тензор напряжений σ_{ij} и работу χ , необходимую для «обратного» превращения [1, 2]. В соотношении (2) примем по аналогии с рис. 1,в тензор $\lambda_{2ij} = \sigma_{ij}^A$, где σ_{ij}^A – тензор напряжений в точке А (рис. 3). На поверхности S_ε будем иметь равенство (9) при замене h на

$$h_2 = k_2 \sqrt{2} (\varepsilon_{ij}^p \varepsilon_{ij}^p)^{1/2}, \tag{13}$$

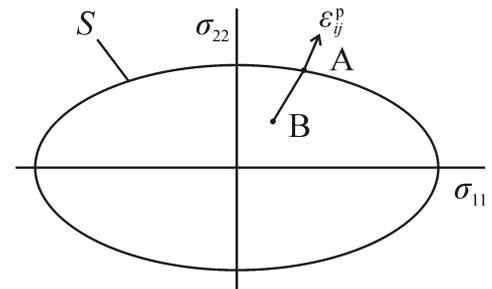


Рис. 2

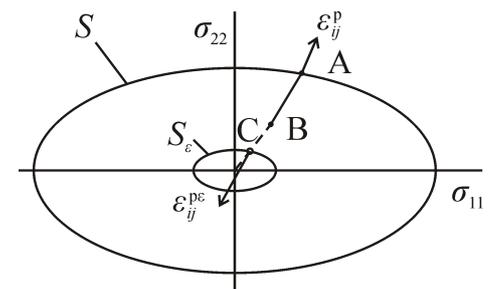


Рис. 3

причем в выражении (4) параметр λ заменяется на χ , а в равенстве (8) число k становится равным εk_2 . Первое начало термодинамики преобразуется к виду

$$\dot{q} = \dot{U} - \sigma_{ij}\varepsilon_{ij} = E_{ijkl}^{-1}\sigma_{ij}\dot{\sigma}_{kl} - \sigma_{ij}\varepsilon_{ij} + h_2. \quad (14)$$

Выражения (10) и (12) записываются в прежней форме.

Таким образом, имеем следующую аналогию: различие процессов деформирования материала с памятью формы (когда $\dot{q} = 0$) и «обратного теплового деформирования» в отсутствие сил в рамках механики сплошной среды заключается лишь в знаке ε_{ii}^P . Поскольку в обоих случаях внутренняя энергия зависит только от σ_{ij} и ε_{ii}^P , в формуле для внутренней энергии (9) или (13) изменяется только коэффициент k . Роль «скрытой теплоты пластического плавления» h при обратной тепловой деформации выполняет «скрытая теплота обратного превращения» h_2 , а в первом начале термодинамики («при обратной деформации в отсутствие сил») скорость работы внешних сил $\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}$ заменяется скоростью подвода тепла \dot{q} .

Поэтому на этапе теплового деформирования надо найти тензор скоростей изменения напряжений $\dot{\sigma}_{ij}$ и вектор скоростей v_i , такие, чтобы на допустимом множестве девиаторов s_{ij} выполнялось равенство (14) и существовала седловая точка функции Лагранжа (11), в которой величина σ_{ij}^0 заменена на $\varepsilon_0\sigma_{ij}^0$.

В такой форме вариационный принцип будет доказан в следующем разделе. Затем устанавливается возможность перехода к пределу, когда $\varepsilon \rightarrow 0$.

По сути, метод доказательства существования решений эквивалентен введению малой вязкости в задачи жесткопластического течения, а вариационный принцип является видоизменением общих теорем в теории упругопластичности [16, 17].

2. Доказательство вариационного принципа. Переходим к математически строгой формулировке задачи. Пусть среда занимает трехмерную область D с границей $\partial D = \partial D_u + \partial D_p$. На части границы ∂D_u задан вектор скоростей v_i , а на ∂D_p известен тензор скоростей напряжений $\dot{\sigma}_{ij}$. Будем изучать задачу на интервале времени $[0, t]$. Определим четырехмерную область $M = D \times [0, t]$ с границей

$$\partial M = \partial M_u + \partial M_p, \quad \partial M_u = \partial D_u \times [0, t], \quad \partial M_p = \partial D_p \times [0, t].$$

Введем гильбертово пространство функций \dot{H} как пополнение дифференцируемых по времени тензоров σ_{ij} в норме, определяемой скалярным произведением

$$(\dot{\sigma}_{ij}^1, \dot{\sigma}_{ij}^2) = \int_M \dot{\sigma}_{ij}^1 \dot{\sigma}_{ij}^2 dm, \quad dm = dx_1 dx_2 dx_3 dt, \quad (15)$$

и пространство возможных скоростей как множество мер с нормой

$$\|v_i\|_{BD(M)} = \max_{i,j} \left\{ \int_{M^+} \varepsilon_{ij}(v_i, dm) + \int_{M^-} |\varepsilon_{ij}(v_i, dm)| \right\}, \quad (16)$$

где принято $M = M^+ + M^-$, причем подобласти M^+ и M^- разбивают область M так, что внутри M^+ знак ε_{ij} положителен, а внутри M^- отрицателен.

Пространство ограниченных деформаций $BD(M)$ получается пополнением множества функций

$$2\varepsilon_{ij}(v_i, dm) = (\partial v_i / \partial x_j + \partial v_j / \partial x_i) dm$$

по норме (16). Это пространство не является рефлексивным, оно изучалось в связи с задачами вязкопластичности [7, 18]. В частности, доказано, что функции из $BD(M)$ имеют след на кусочно-гладкой поверхности ∂D_u , принадлежащий пространству интегрируемых функций [18]. Это позволяет записать следующее условие неподвижности границы ∂M_u :

$$\|v_i\|_{L_1(M_u)} = 0. \quad (17)$$

Отсутствие напряжений на ∂M_p запишем в виде

$$\|\sigma_{ij}(\partial M_p)\|_{L^\infty(M)} = 0. \quad (18)$$

Здесь $L^\infty(M)$ – пространство ограниченных измеримых функций на множестве M .

Выделим в пространствах \dot{H} и $BD(M)$ множества σ_{ij} и v_i так, чтобы выполнялись условия (17), (18) и следующие соотношения (всюду далее, если не оговорено иное, интегрирование ведется по области M):

$$R = \{\sigma_{ij} : \sigma_{ij} \in L^\infty(M), \quad 2\varepsilon^2 k_2^2 \leq s_{ij}^2 \leq 2k_2^2, \quad s_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma_{kk}\delta_{ij}/3, \quad (19)$$

$$Q = \int \dot{q} dm = \int (E_{ijkl}^{-1} \sigma_{ij} \dot{\sigma}_{kl} - \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} + k_2 \sqrt{2} (\varepsilon_{ij}^p \varepsilon_{ij}^p)^{1/2}) dm, \quad (20)$$

$$\int T_{2\varepsilon} \dot{s} dm = \int k_2 \sqrt{2} (\varepsilon_{ij}^p \varepsilon_{ij}^p)^{1/2} dm \geq \int \dot{q} dm. \quad (21)$$

Условие (19) означает, что рассматриваются лишь допустимые напряженные состояния (рис. 3), а соотношения (20) и (21) – это первый и второй законы термодинамики.

Пусть, наконец, к телу приложена нагрузка, которая может быть уравновешена безопасным тензором напряжений σ_{ij}^0 , и

$$2\varepsilon_1 k_2^2 < s_{ij}^0 s_{ij}^0 < 2k_{02}^2, \quad s_{ij}^0 = \sigma_{ij}^0 - \sigma_{kk}^0 \delta_{ij} / 3, \quad k_{02} < k_2, \quad \varepsilon_1 > \varepsilon. \quad (22)$$

Запишем функцию Лагранжа

$$L(\sigma_{ij}, v_i) = \frac{1}{2} \int E_{ijkl}^{-1} \dot{\sigma}_{ij} \dot{\sigma}_{kl} dm + \int (\dot{\sigma}_{ij}^0 - \dot{\sigma}_{ij}) \varepsilon_{ij} dm \quad (23)$$

и докажем, что на множестве $R \times BD(M)$ с условиями (17)–(21) существуют σ_{ij}, v_i , которые соответствуют седловой точке функции Лагранжа $L(\sigma_{ij}, v_i)$.

Доказательство состоит в проверке выполнения условий приводимой ниже теоремы [19]: если для множеств с ограничениями (15)–(22) существует элемент $v_0 \in BD(M)$, такой, что

$$\lim L(\sigma_{ij}, v_0) = \infty, \quad \sigma_{ij} \in R, \quad \|\dot{\sigma}_{ij}\|_{\dot{H}} \rightarrow \infty, \quad (24)$$

и выполняется соотношение

$$\liminf L(\sigma_{ij}, v_i) = -\infty, \quad v_i \in BD(M), \quad \sigma_{ij} \in R, \quad \|v_i\|_{BD(M)} \rightarrow \infty, \quad (25)$$

то функционал $L(\sigma_{ij}, v_i)$ имеет на $R \times BD(M)$ седловую точку

$$L(\sigma_{ij}, v_i) = \min_{\sigma_{ij} \in R} \sup_{v_i' \in BD(M)} L(\sigma_{ij}', v_i') = \max_{v_i' \in BD(M)} \inf_{\sigma_{ij} \in R} L(\sigma_{ij}', v_i') = m_0, \quad (26)$$

и среди σ_{ij}', v_i' можно выбрать подпоследовательность, такую, что $\sigma_{ij}' \rightarrow \sigma_{ij}$ слабо в \dot{H} , а $v_i' \rightarrow v_i$ слабо* в $BD(M)$.

Условие (24) выполняется при $v_i = 0$, а для проверки соотношения (25) возьмем тензоры $\dot{\sigma}_{ij} = \dot{\sigma}_{ij}^0 + \alpha p_{ij}$ так, чтобы $p_{ij} = 1$ или $p_{ij} = -1$ в зависимости от того, производится интегрирование по подобласти M^+ или M^- . При достаточно малом α тензор $\sigma_{ij} \in R$ вследствие соотношений (22). В силу равенства (23) имеем

$$\inf_{\sigma_{ij} \in R} L(\sigma_{ij}', v_i) \leq -c \|v_i\|_{BD(M)} + c_1. \quad (27)$$

Здесь c, c_1 – некоторые постоянные. Неравенство (27) влечет выполнение соотношения (25), и смешанный вариационный принцип обоснован.

Если σ_{ij} и v_i – дифференцируемые по координатам и времени функции, то в равенстве (23) можно заменить область M на D и убедиться в справедливости закона Прандтля–Рейсса. В самом деле, вариацию $L(\sigma_{ij}, v_i)$ представим в форме

$$\int_D (E_{ijkl}^{-1} \dot{\sigma}_{kl} - \varepsilon_{ij}(v_i)) (\sigma_{ij} - \sigma'_{ij}) dx \geq 0. \quad (28)$$

Вследствие произвольности $(\sigma_{ij} - \sigma'_{ij})$ везде, кроме точек поверхности

$$\Phi = s_{ij}^2 - 2k_2^2 \varepsilon^2 = 0, \quad (29)$$

можно записать равенство

$$\varepsilon_{ij} = E_{ijkl}^{-1} \dot{\sigma}_{kl} + \lambda \partial \Phi / \partial s_{ij}, \quad (30)$$

представляющее собой закон Прандтля–Рейсса, из которого следует, что для гладких функций, отвечающих течению на поверхности (29), соотношение (20) принимает вид

$$\int \dot{q} dm = \int ((1 - \varepsilon) k_2 \sqrt{2} (\varepsilon_{ij}^p \varepsilon_{ij}^p)^{1/2}) dm.$$

Интеграл в правой части написанной формулы неотрицателен, поэтому приток тепла имеет направленный характер, и второе начало термодинамики становится следствием первого.

Равенство (30) указывает также на возможность замены в условии текучести (1) поверхности (29) любой другой гладкой поверхностью $\Phi(s_{ij}) = 0$. В формулах (8) нужно заменить s_{ij} на $\partial \Phi / \partial s_{ij}$, а вместо выражения $(\varepsilon_{ij}^p \varepsilon_{ij}^p)^{1/2}$ подставить диссипативный потенциал, являющийся преобразованием Лежандра функции Φ .

Рассмотрим последовательность $\sigma_{ij}^\varepsilon, v_i^\varepsilon$, когда $\varepsilon \rightarrow 0$ в условии (19). Так как величина $\max \|\sigma_{ij}^\varepsilon\|$ в силу условия (19) ограничена, то при любом ε ограничен интеграл

$$U_p = \int (\varepsilon_{ij}^p \varepsilon_{ij}^p)^{1/2} dm.$$

Следовательно, при $\varepsilon \rightarrow 0$ [20] из последовательности v_i^ε можно выбрать подпоследовательность, которая слабо* стремится к некоторому пределу в $BD(M)$, его можно принять за решение задачи об «обратном течении» сплавов с памятью формы при температуре T_2 .

Разумеется, в предельном состоянии не справедлив вариационный принцип, так как в наиболее важном частном случае $\sigma_{ij} \rightarrow 0$ «пропадают» два первых члена подынтегрального выражения в правой части соотношения (20). Первый закон термодинамики превращается в очевидное равенство, которое описывает одномерное течение, поскольку «запоминается» лишь второй инвариант тензора ε_{ij}^p .

Отметим также, что для преобразования условия экстремальности функции Лагранжа к форме (28) требуется доказательство регулярности тензора σ_{ij} и вектора v_i . Эта задача исследовалась многими авторами, но еще далека от решения [21].

Литература

1. Хачин, В.Н. Никелид титана / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. – М.: Наука, 1992. – 161 с.
2. Сплавы с эффектом памяти формы / под ред. Х. Фунакубо. – М.: Металлургия, 1990. – 221 с.
3. Лихачев, В.А. Эффекты памяти формы. Проблемы и перспективы / В.А. Лихачев // Изв. вузов. Физика. – 1985. – Т. 27, № 5. – С. 21–40.
4. Brinson, L.C. Simplifications and comparisons of shape memory alloy constitutive models / L.C. Brinson, M.S. Huang // J. Intell. Matl. Syst. and Struct. – 1996. – V. 7. – P. 108–114.
5. Abeyaratne, R., A continuum model of thermoelastic solid capable of undergoing phase transformations / R. Abeyaratne, J.K. Knowles // J. Mech. and Phys. of Solids. – 1993. – V. 41, № 3. – P. 541–571.
6. McNichols, J.L. Thermodynamics of nitinol / J.L. McNichols, J.S. Cory // J. Appl. Phys. – 1987. – V. 61, № 3. – P. 972–984.

7. Панагиотопулос, П. Неравенства в механике и их приложения / П. Панагиотопулос. М.: Мир, 1989. – 492 с.
8. Найштут, Ю.С. Обобщенные решения в теории течения идеальных упругопластических тел / Ю.С. Найштут // Изв. РАН. МТТ. – 1993. – № 6. – С. 74–78.
9. Койтер, В.Т. Общие теоремы теории упругопластических сред / В.Т. Койтер. – М.: Изд-во иност. лит., 1961. – 79 с.
10. Вакуленко, А.А. О связях между напряжениями и деформациями в неупругих средах / А.А. Вакуленко // Исследования по упругости и пластичности. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1961. – Вып. 1. – С. 3–35.
11. Вакуленко, А.А. О связях между напряжениями и деформациями в изотропных и первоначально изотропных неупругих средах / А.А. Вакуленко // Исследования по упругости и пластичности. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1963. – Вып. 2. – С. 3–47.
12. Prager, W. Non-isothermal plastic deformation / W. Prager // Proc. Koninkl. Nederl. Acad. Wet. – 1958. – Bd 61, № 3. – P. 176–182.
13. Качанов, Л.М. Основы теории пластичности / Л.М. Качанов. – М.: Наука, 1969. – 420 с.
14. Furth, R. Relation between breaking and melting / R. Furth // Nature. – 1940. – V. 145, № 3680. – P. 741–761.
15. Raniecki, B. Thermal effects in plasticity / B. Raniecki, A. Sawczuk // ZAMM. – 1975. – V. 55, N. 6. – Pt 1. – S. 333–341; N.7/8. – Pt 2. – S. 363–373.
16. Мосолов, П.П. Механика жесткопластических сред / П.П. Мосолов, В.П. Мясников. – М.: Наука, 1981. – 208 с.
17. Васидзу, К. Вариационные методы в теории упругости и пластичности / К. Васидзу. – М.: Мир, 1987. – 542 с.
18. Лионс, Ж. Некоторые математические проблемы, связанные с механикой деформируемых тел / Ж. Лионс // Механика деформируемых твердых тел. Направления развития / под ред. Г.С. Шапиро. – М.: Мир, 1983. – С. 8–21.
19. Экланд, И. Выпуклый анализ и вариационные проблемы / И. Экланд, Р. Темам. – М.: Мир, 1979. – 399 с.
20. Иосида, К. Функциональный анализ / К. Иосида. – М.: Мир, 1967. – 624 с.
21. Уральцева, Н.Н. О регулярности решений вариационных неравенств / Н.Н. Уральцева // Успехи мат. наук. – 1987. – Т. 42. – Вып. 6 (258). – С. 25–174.

Поступила в редакцию 6 февраля 2008 г.

VARIATIONAL PRINCIPLE FOR SHAPE MEMORY SOLIDS

Within the frameworks of the continuum mechanics without the microphysics effect the author considers two stages of the shape memory alloy deformation: force deformation at constant temperature and «inverse deformation» characterizing by heat output and proceeding with different but constant temperature. Each of these deformations is described by its own variational principle for which existence of the generalized solutions is demonstrated.

Keywords: mechanics of continua, shape memory medium, variational principles.

Neustadt Yuriy Semenovich – Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Metal and Timber Constructions Department, Samara State Architectural-Building University.

Professional interests: mathematical and technical problems of making and durability of the engineering and biological systems.

Найштут Юрий Семенович – кандидат физико-математических наук, профессор, кафедра металлических и деревянных конструкций, Самарский государственный архитектурно-строительный университет.

e-mail: neustadt99@mail.ru

ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ПРОДОЛЖЕНИЯ МЕРЫ

М.Т. Таращанский

Пусть μ – неотрицательная, конечная σ -аддитивная функция множеств, определенная на σ -алгебре подмножеств \mathfrak{B} непустого множества Ω и λ – ее экстремальное продолжение на алгебру \mathfrak{A} , $\mathfrak{B} \subset \mathfrak{A}$. Тогда существует такой гомоморфизм h алгебры \mathfrak{A} на алгебру \mathfrak{B}/μ классов μ -эквивалентности, что $\lambda(A) = \hat{\mu}(h(A))$ для всякого $A \in \mathfrak{A}$, где $\hat{\mu}$ – фактор мера меры μ . Рассмотрены некоторые приложения этого представления экстремальных продолжений.

Ключевые слова: алгебра подмножеств, мера, экстремальное продолжение меры, гомоморфизм.

1. Пусть Ω – непустое множество, на котором выделена некоторая алгебра подмножеств \mathfrak{A} . Всюду далее $\mathfrak{B} \subset \mathfrak{A}$ – подалгебра алгебры \mathfrak{A} и μ – мера (то есть конечная конечно-аддитивная неотрицательная функция множеств), определенная на алгебре \mathfrak{B} . Обозначим через $S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$ множество всех продолжений меры μ на алгебру \mathfrak{A} и пусть $\text{ex}S_\mu$ – множество его экстремальных точек, называемых экстремальными продолжениями меры μ .

Известно, что $S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B}) \neq \emptyset$ и если алгебра \mathfrak{A} порождена алгеброй \mathfrak{B} и некоторым непустым подмножеством $A \subset \Omega$, $A \notin \mathfrak{B}$, тогда и $\text{ex}S_\mu \neq \emptyset$ ([1], раздел 3). Соотношение $\text{ex}S_\mu \neq \emptyset$ имеет место и во многих других случаях [1, 2].

Свойства меры $\lambda \in \text{ex}S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$ изучались в предположении, что алгебра \mathfrak{A} порождена алгеброй \mathfrak{B} и некоторым семейством $\mathfrak{D} \subset 2^\Omega$ [1, 3, 4]. В настоящей работе получены некоторые представления экстремальных продолжений в предположении счетной аддитивности меры μ в ситуации, когда алгебра \mathfrak{A} порождена алгеброй \mathfrak{B} и некоторой алгеброй подмножеств \mathfrak{C} , такой что $\mathfrak{B} \cap \mathfrak{C} = \{\emptyset, \Omega\}$.

2. Пусть μ – мера, определенная на алгебре \mathfrak{B} . Всюду в дальнейшем предполагается, что мера μ является вероятностной, т.е. $\mu(\Omega) = 1$. Мера μ называется двузначной, если $\mu(\mathfrak{B}) = \{0, 1\}$. Символами μ_* и μ^* обозначаются, соответственно, внутренняя и внешняя меры, определенные для всякого $A \in 2^\Omega$ как

$$\mu_*(A) = \inf \{ \mu(B), B \subset A, B \in \mathfrak{B} \}, \quad \mu^*(A) = \sup \{ \mu(B), A \subset B, B \in \mathfrak{B} \}.$$

Для $A, B \in \mathfrak{A}$ символом $A \Delta B$ будет обозначаться симметрическая разность элементов $A, B \in \mathfrak{A}$, т.е. $A \Delta B = (A \cap \bar{B}) \cup (\bar{A} \cap B)$, где \bar{A} – дополнение элемента A в алгебре \mathfrak{A} . Для алгебры \mathfrak{A} , порожденной алгебрами \mathfrak{B} и \mathfrak{C} будет использоваться обозначение $\mathfrak{A} = a(\mathfrak{B} \cup \mathfrak{C})$.

Пусть $\mathfrak{B} \subset \mathfrak{A}$ – подалгебра алгебры \mathfrak{A} . Тогда алгебра \mathfrak{B}^* , порожденная алгеброй \mathfrak{B} и элементом $A \in \mathfrak{A}$, $A \notin \mathfrak{B}$ состоит из всех элементов $A^* \in \mathfrak{A}$, представимых в виде

$$A^* = (B_1 \cap A) \cup (B_2 \cap \bar{A}), \quad B_1, B_2 \in \mathfrak{B},$$

что вытекает из того, что объединение и дополнение элементов такого вида являются элементами того же вида. Отсюда следует, что если алгебра \mathfrak{B} является σ -алгеброй, то и алгебра \mathfrak{B}^* также будет σ -алгеброй.

Пусть μ – мера, определенная на алгебре \mathfrak{B} и λ – некоторое ее продолжение на алгебру \mathfrak{B}^* . Если \mathfrak{B} является σ -алгеброй, а мера μ σ -аддитивна, тогда и мера λ также σ -аддитивна ([5], лемма 4).

Пусть q_μ – канонический гомоморфизм алгебры \mathfrak{B} на алгебру \mathfrak{B}/μ классов μ -эквивалентности. Обозначим через $\hat{\mu}$ фактор-меру, определенную на алгебре \mathfrak{B}/μ равенствами

$$\hat{\mu}(q_\mu(B)) = \mu(B), \quad B \in \mathfrak{B}.$$

Если $h: \mathfrak{A} \rightarrow \mathfrak{B}/\mu$ – гомоморфизм, продолжающий гомоморфизм q_μ , тогда равенства

$$\lambda(A) = \hat{\mu}(h(A)), \quad A \in \mathfrak{A}$$

определяют некоторое продолжение меры μ на алгебру \mathfrak{A} . Обозначим через $H_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$ множество всех таких продолжений. Из ([3], теорема 1) вытекает, что $H_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B}) \subset \text{ex}S_\mu$, но эти множества не совпадают, как показывает следующий пример.

Пример 1. Пусть Ω – счетное множество, на котором выделена некоторая алгебра, но не σ -алгебра подмножеств \mathfrak{B} , содержащая все одноточечные подмножества Ω , например, алгебра, порожденная всеми конечными подмножествами Ω . Положим $\mu(\{\omega_n\}) = 2^{-n}$, $n = 1, 2, \dots$ для $\omega_n \in \Omega$. Таким образом, определена мера на \mathfrak{B} . Пусть, далее, $C \subset \Omega$, $C \notin \mathfrak{B}$. Определим \mathfrak{A} как алгебру, порожденную \mathfrak{B} и \tilde{N} , и положим

$$\lambda(A) = \mu_*(A \cap C) + \mu^*(A \cap C') \quad \text{для всякого } A \in \mathfrak{A}.$$

Тогда λ – строго положительная мера на \mathfrak{A} и экстремальное продолжение меры μ (см. [3], пример 1). Ясно, что не существует такого гомоморфизма $h: \mathfrak{A} \rightarrow \mathfrak{B}$, что $\lambda(A) = \mu(h(A))$, $A \in \mathfrak{A}$. Более того, в этом примере вообще не существует ни одного гомоморфизма $h: \mathfrak{A} \rightarrow \mathfrak{B}$, оставляющего неподвижными элементы из алгебры \mathfrak{B} . Действительно, если предположить существование такого гомоморфизма $h: \mathfrak{A} \rightarrow \mathfrak{B}$, что $h(B) = B$ для всякого $B \in \mathfrak{B}$ и положить $\nu(A) = \mu(h(A))$ для $A \in \mathfrak{A}$, то $\nu \in S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$ и для $A \in h^{-1}(\emptyset)$ получим $0 = \nu(A) \geq \mu_*(A) > 0$, т.е. $h^{-1}(\emptyset) = \emptyset$. Однако алгебры \mathfrak{A} и \mathfrak{B} не изоморфны, то есть $H_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B}) = \emptyset$.

Тем не менее, если алгебра \mathfrak{B} является σ -алгеброй, а мера μ σ -аддитивна, тогда будет выполняться равенство $H_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B}) = \text{ex}S_\mu$.

Теорема 1. Пусть \mathfrak{B} является σ -алгеброй, мера μ σ -аддитивна и $\lambda \in S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$. Тогда следующие условия эквивалентны:

- (1) $\lambda \in \text{ex}S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$;
- (2) для всякого $A \in \mathfrak{A}$ существует такое $B \in \mathfrak{B}$, что $\lambda(A \Delta B) = 0$;
- (3) существует такой гомоморфизм $h: \mathfrak{A} \rightarrow \mathfrak{B}/\mu$, что $B \in h(B)$ для всякого $B \in \mathfrak{B}$ и $\lambda(A) = \hat{\mu}(h(A))$ для всякого $A \in \mathfrak{A}$.

Доказательство. (1) \Rightarrow (2). Действительно, для всякого $A \in \mathfrak{A}$ существуют такие $B_n \in \mathfrak{B}$, $n \in \mathbb{N}$, что $\lambda(A \Delta B_n) \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$. Тогда $\lambda(B_k \Delta B_n) \rightarrow 0$ при $k, n \rightarrow \infty$. Так как μ – σ -аддитивна, а \mathfrak{B} является σ -алгеброй, то существует такое $B \in \mathfrak{B}$, что $\lambda(B \Delta B_n) \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$. Отсюда $\lambda(A \Delta B) = 0$, что доказывает требуемую импликацию.

(2) \Rightarrow (3). Для каждого $A \in \mathfrak{A}$ положим $h(A) = q_\mu(B)$, где множество $B \in \mathfrak{B}$ удовлетворяет условию $\lambda(A \Delta B) = 0$. Для проверки корректности этого определения необходимо показать, что элемент, стоящий в правой части, не зависит от выбора множества $B \in \mathfrak{B}$. Другими словами, необходимо показать, что если множества $B_1, B_2 \in \mathfrak{B}$ удовлетворяют условиям $\lambda(A \Delta B_i) = 0$, $i = 1, 2$, то $\mu(B_1 \Delta B_2) = 0$. Действительно, пусть $\lambda(A \Delta B_i) = 0$, $i = 1, 2$. Справедливы соотношения

$$(B_1 \cap \bar{A}) \cup (\bar{B}_1 \cap A) \supseteq (\bar{B}_2 \cap B_1 \cap \bar{A}) \cup (B_2 \cap \bar{B}_1 \cap A),$$

$$(B_2 \cap \bar{A}) \cup (\bar{B}_2 \cap A) \supseteq (B_2 \cap \bar{B}_1 \cap \bar{A}) \cup (\bar{B}_2 \cap B_1 \cap A).$$

Объединяя эти соотношения, получаем $(A \Delta B_1) \cup (A \Delta B_2) \supseteq (B_1 \Delta B_2)$. Отсюда

$$\mu(B_1 \Delta B_2) = \lambda(B_1 \Delta B_2) \leq \lambda(A \Delta B_1) + \lambda(A \Delta B_2) = 0.$$

Таким образом, равенство $h(A) = q_\mu(B)$ однозначно определяет отображение алгебры \mathfrak{A} в алгебру \mathfrak{B}/μ , причем $h(B) = q_\mu(B)$ для $B \in \mathfrak{B}$. Осталось показать, что это отображение является гомоморфизмом.

Пусть $A \in \mathfrak{A}$ и $B \in \mathfrak{B}$ таковы, что $\lambda(A\Delta B) = 0$. Тогда $\overline{A\Delta B} = A\Delta B$ и, следовательно, $h(\overline{A}) = \overline{h(A)}$. Пусть, далее, $A_1, A_2 \in \mathfrak{A}$ и $B_1, B_2 \in \mathfrak{B}$ таковы, что $\lambda(A_1\Delta B_1) = 0$ и $\lambda(A_2\Delta B_2) = 0$. Тогда

$$(A_1 \cup A_2)\Delta(B_1 \cup B_2) = ((A_1 \cup A_2) \cap (\overline{B_1} \cap \overline{B_2})) \cup ((B_1 \cup B_2) \cap (\overline{A_1} \cap \overline{A_2})).$$

Поскольку

$$\begin{aligned} (A_1 \cup A_2) \cap (\overline{B_1} \cap \overline{B_2}) &\subseteq (A_1 \cap \overline{B_1}) \cup (A_2 \cap \overline{B_2}), \\ (B_1 \cup B_2) \cap (\overline{A_1} \cap \overline{A_2}) &\subseteq (B_1 \cap \overline{A_1}) \cup (B_2 \cap \overline{A_2}), \end{aligned}$$

то $(A_1 \cup A_2)\Delta(B_1 \cup B_2) \subseteq (A_1\Delta B_1) \cup (A_2\Delta B_2)$ и, значит,

$$\lambda((A_1 \cup A_2)\Delta(B_1 \cup B_2)) \leq \lambda(A_1\Delta B_1) + \lambda(A_2\Delta B_2) = 0.$$

Отсюда следует, что $h(A_1 \cup A_2) = h(A_1) \cup h(A_2)$.

(3) \Rightarrow (1). Эта импликация непосредственно следует из ([3], теорема 1) поскольку для всякого $A \in \mathfrak{A}$ множество $B \in q_\mu^{-1}(h(A))$ удовлетворяет соотношению $\lambda(A\Delta B) = 0$. Теорема доказана.

Следующий результат характеризует экстремальные продолжения $\lambda^* \in \text{ex}S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$ максимальной идеала $\lambda^{*-1}(0)$ множеств меры нуль. (В несколько иной ситуации эта характеристика была получена в [4].) Более точно, введем отношение предпорядка на множестве $S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$, полагая $\lambda_1 \gg \lambda_2$ если $\lambda_1^{-1}(0) \subseteq \lambda_2^{-1}(0)$. Символом S_μ^* будем обозначать множество минимальных элементов относительно введенного порядка.

Следствие 1. Пусть \mathfrak{B} является σ -алгеброй, мера μ σ -аддитивна и $\lambda \in S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$. Тогда

- (i) найдется такая мера $\lambda^* \in H_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B}) \subseteq \text{ex}S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$, что $\lambda^{*-1}(0) \supseteq \lambda^{-1}(0)$;
- (ii) если $\lambda^* \in \text{ex}S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$ и $\lambda^{*-1}(0) \subseteq \lambda^{-1}(0)$ тогда $\lambda^* = \lambda$;
- (iii) $S_\mu^* = \text{ex}S_\mu$, причем равенство понимается в том смысле, что либо оба множества пусты, либо, если хотя бы одно из них не пусто, тогда не пусто и другое и эти множества совпадают.

Доказательство. (i). Для всякого $\hat{B} \in \mathfrak{B}/\mu$ положим $i(\hat{B}) = q_\lambda(B)$ для некоторого $B \in \hat{B}$. Поскольку $\lambda^{-1}(0) \supseteq \mu^{-1}(0)$, то $i(\hat{B})$ не зависит от выбора $B \in \hat{B}$, и значит, таким образом, корректно определено отображение алгебры \mathfrak{B}/μ в алгебру \mathfrak{A}/λ . Ясно, что ядро этого отображения пусто. Кроме того, если $B_1 \in \hat{B}$ и $B_2 \in \overline{\hat{B}}$ для некоторого $\hat{B} \in \mathfrak{B}/\mu$, то $B_1 \cap B_2 \in \mu^{-1}(0)$ и $\Omega \setminus (B_1 \cup B_2) \in \mu^{-1}(0)$. Значит, $i(\overline{\hat{B}}) = \overline{i(\hat{B})}$. Аналогично проверяется равенство $i(\hat{B}_1 \cup \hat{B}_2) = i(\hat{B}_1) \cup i(\hat{B}_2)$ для $\hat{B}_1, \hat{B}_2 \in \mathfrak{B}/\mu$. Следовательно, i – изоморфизм. В условиях следствия алгебра \mathfrak{B}/μ является полной булевой алгеброй. Согласно ([6], теорема 33.1) изоморфизм i^{-1} может быть продолжен до гомоморфизма $h: \mathfrak{A}/\lambda \rightarrow \mathfrak{B}/\mu$. Поэтому в силу предыдущей теоремы мера λ^* , определенная равенствами

$$\lambda^*(A) = \hat{\mu}(h(q_\lambda(A))), \quad A \in \mathfrak{A},$$

является экстремальным продолжением меры μ . Ясно, что $\lambda^{*-1}(0) \supseteq \lambda^{-1}(0)$.

(ii). Пусть теперь $\lambda^* \in \text{ex}S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$ и $\lambda^{*-1}(0) \subseteq \lambda^{-1}(0)$. Согласно теореме 1, для всякого $A \in \mathfrak{A}$ найдется такое $B \in \mathfrak{B}$, что $\lambda^*(A\Delta B) = 0$. Отсюда следует, что $\lambda^*(A \cap \overline{B}) = \lambda^*(\overline{A} \cap B) = 0$. Тогда, в

силу предположения, имеем $\lambda(A\Delta B) = 0$ и потому $\lambda(A \cap \bar{B}) = \lambda(\bar{A} \cap B) = 0$. Значит, справедливы равенства

$$\begin{aligned}\lambda^*(B) &= \lambda^*(A \cap B) + \lambda^*(\bar{A} \cap B) = \lambda^*(A \cap B), \\ \lambda(B) &= \lambda(A \cap B) + \lambda(\bar{A} \cap B) = \lambda(A \cap B).\end{aligned}$$

Поскольку $\lambda^*(B) = \lambda(B)$ для всякого $B \in \mathfrak{B}$, то $\lambda^*(A \cap B) = \lambda(A \cap B)$. Отсюда для всякого $A \in \mathfrak{A}$ получаем

$$\lambda^*(A) = \lambda^*(A \cap B) + \lambda^*(A \cap \bar{B}) = \lambda^*(A \cap B) = \lambda(A \cap B) = \lambda(A \cap B) + \lambda(A \cap \bar{B}) = \lambda(A),$$

что завершает доказательство.

(iii). Пусть $\lambda \in S_\mu^*$. В силу утверждения (i) существует такая мера $\lambda^* \in \text{ex}S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$ такая что $\lambda^{*-1}(0) \supseteq \lambda^{-1}(0)$. Из минимальности меры λ следует тогда, что $\lambda^{*-1}(0) = \lambda^{-1}(0)$. Согласно (ii) это означает, что $\lambda^* = \lambda$. С другой стороны, если $\lambda^* \in \text{ex}S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$ и для некоторой меры $\lambda \in S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$ выполняется соотношение $\lambda^{*-1}(0) \subseteq \lambda^{-1}(0)$, то согласно (ii) $\lambda^* = \lambda$, т.е. $\lambda^* \in S_\mu^*$.

Замечания. (1) Утверждение (i) остается в силе и без дополнительного предположения о σ -аддитивности меры μ если мера μ конечнозначна (в частности, двузначна), т.е. когда множество $\{\mu(B); B \in \mathfrak{B}\}$ – конечно, поскольку тогда алгебра \mathfrak{B}/μ является полной булевой алгеброй и в случае конечной аддитивности меры μ .

(2) Для двузначной меры μ импликация (1) \Rightarrow (2) теоремы 1 остается справедливой и без предположения о σ -аддитивности меры μ . Действительно, пусть $\nu \in \text{ex}S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$. В силу предыдущего замечания, из следствия 1(i) вытекает существование такой меры $\lambda^* \in H_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$, что $\lambda^{*-1}(0) \supseteq \nu^{-1}(0)$. Согласно утверждению (ii) следствия 1 имеем $\lambda^* = \nu$. Это означает, что существует такой гомоморфизм $h: \mathfrak{A} \rightarrow \mathfrak{B}/\mu$, что $\nu(A) = \hat{\mu}(h(A))$ для всякого $A \in \mathfrak{A}$. Ясно, что для всякого $A \in \mathfrak{A}$ множество $B \in q_\mu^{-1}(h(A))$ удовлетворяет соотношению $\nu(A\Delta B) = 0$. Аналогичным образом можно показать, что импликация (1) \Rightarrow (2) теоремы 1 верна для всякой меры μ такой, что алгебра \mathfrak{B}/μ является полной булевой алгеброй.

3. Пусть $\lambda^* \in \text{ex}S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$ и \mathfrak{C} – алгебра, порожденная идеалом $\lambda^{*-1}(0)$. Тогда мера $\lambda_0 = \lambda^*|_{\mathfrak{C}}$, представляющая собой сужение меры λ^* на алгебру \mathfrak{C} , является двузначной мерой. Согласно теореме 1 для всякого $A \in \mathfrak{A}$ найдется такое $B \in \mathfrak{B}$, что $C = A\Delta B \in \lambda^{*-1}(0)$, т.е. всякое $A \in \mathfrak{A}$ может быть представлено в виде $A = B\Delta C$, $B \in \mathfrak{B}$, $C \in \mathfrak{C}$. Отсюда следует, что $\mathfrak{A} = a(\mathfrak{B} \cup \mathfrak{C})$. Меры μ и λ_0 согласованы в том смысле, что $\lambda_0|_{\mathfrak{B} \cap \mathfrak{C}} = \mu|_{\mathfrak{B} \cap \mathfrak{C}}$, а мера λ^* является совместным продолжением мер μ и λ_0 . Возможно ли охарактеризовать экстремальные продолжения меры μ как совместные продолжения меры μ и некоторой двузначной меры λ_0 , определенной на подалгебре $\mathfrak{C} \subset \mathfrak{A}$, такой что $\mathfrak{A} = a(\mathfrak{B} \cup \mathfrak{C})$? В этом разделе будет дан ответ на этот вопрос в том случае, когда $\mathfrak{B} \cap \mathfrak{C} = \{\emptyset, \Omega\}$. Согласованность мер в такой ситуации означает что $\mu(\Omega) = \lambda_0(\Omega)$.

Начнем с рассмотрения следующего частного случая. Пусть (Ω, \mathfrak{A}) и (Θ, \mathfrak{B}) – два непустых множества с выделенными алгебрами подмножеств; π_Ω и π_Θ – канонические проекции декартова произведения $\Omega \times \Theta$ на Ω и Θ , соответственно; $\mathfrak{A} \otimes \mathfrak{B}$ – булево произведение алгебр \mathfrak{A} и \mathfrak{B} , определяемое как минимальная алгебра на множестве $\Omega \times \Theta$, содержащая $\pi_\Omega^{-1}(\mathfrak{A})$ и $\pi_\Theta^{-1}(\mathfrak{B})$.

Пусть, далее, μ – мера на алгебре \mathfrak{A} и ν – мера на алгебре \mathfrak{B} . Существует и притом единственная мера $\mu \otimes \nu$, определенная на алгебре $\mathfrak{A} \otimes \mathfrak{B}$ и удовлетворяющая для всех $A \in \mathfrak{A}$, $B \in \mathfrak{B}$ соотношению

$$(\mu \otimes \nu)(\pi_\Omega^{-1}(A) \cap \pi_\Theta^{-1}(B)) = \mu(A) \cdot \nu(B).$$

Отождествляя алгебры \mathfrak{A} и \mathfrak{B} с их изоморфными образами в алгебре $\mathfrak{A} \otimes \mathfrak{B}$, получаем, что какова бы ни была мера ν на алгебре \mathfrak{B} , мера $\mu \otimes \nu$ является продолжением меры μ , но не все продолжения меры μ на алгебру $\mathfrak{A} \otimes \mathfrak{B}$ исчерпываются мерами такого вида, как показывает следующий простой пример.

Пример 2. Пусть $\Omega = \Theta = \{a, b\}$, $\mathfrak{A} = \mathfrak{B}$ и являются алгебрами всех подмножеств, и $\mu(\{a\}) = \mu(\{b\}) = 1/2$. Определим меру λ на алгебре $\mathfrak{A} \otimes \mathfrak{B}$, положив $\lambda(\{a, a\}) = \lambda(\{b, b\}) = \frac{1}{2}\alpha$, $\lambda(\{a, b\}) = \lambda(\{b, a\}) = \frac{1}{2}(1 - \alpha)$, $\alpha \in (0, 1)$. Тогда λ продолжает μ , но не существует такой меры ν на алгебре \mathfrak{B} , чтобы $\lambda = \mu \otimes \nu$.

Пусть ν – двузначная (т. е. принимающая значения 0 и 1) мера на \mathfrak{B} , $\lambda = \mu \otimes \nu$ и $\mathfrak{I} = \nu^{-1}(0)$. Для всякого $A \in \mathfrak{A}$ положим

$$h(\pi_{\Omega}^{-1}(A) \cap \pi_{\Theta}^{-1}(B)) = \begin{cases} \emptyset, & B \in \mathfrak{I}; \\ q_{\mu}(A), & B \notin \mathfrak{I}. \end{cases}$$

Это отображение может быть продолжено до гомоморфизма $h: \mathfrak{A} \otimes \mathfrak{B} \rightarrow \mathfrak{A}/\mu$ (см., например, [6], теорема 12.2). Тогда для всякого $C \in \mathfrak{A} \otimes \mathfrak{B}$ справедливо соотношение $\lambda(C) = \hat{\mu}(h(C))$. Согласно теореме 1 это означает, что $\lambda \in \text{ex}S_{\mu}(\mathfrak{A} \otimes \mathfrak{B}, \mathfrak{A})$.

Естественно возникает вопрос о возможности представления всякого экстремального продолжения меры μ в виде $\mu \otimes \nu$ для некоторой двузначной меры ν на алгебре \mathfrak{B} .

Предложение 1. Пусть \mathfrak{A} является σ -алгеброй, мера μ σ -аддитивна и $\lambda \in \text{ex}S_{\mu}(\mathfrak{A} \otimes \mathfrak{B}, \mathfrak{A})$. Тогда найдется такая двузначная мера ν на алгебре \mathfrak{B} , что $\lambda = \mu \otimes \nu$.

Доказательство. Будем отождествлять алгебры \mathfrak{A} и \mathfrak{B} с их изоморфными образами в $\mathfrak{A} \otimes \mathfrak{B}$. Поскольку мера λ является экстремальным продолжением, то в силу теоремы 1 существует такой гомоморфизм $h: \mathfrak{A} \otimes \mathfrak{B} \rightarrow \mathfrak{A}/\mu$, что $\lambda(C) = \hat{\mu}(h(C))$ для каждого $C \in \mathfrak{A} \otimes \mathfrak{B}$. Значит $\lambda^{-1}(0) = h^{-1}(\emptyset)$ и $h^{-1}(\emptyset) \cap \mathfrak{A} = \mu^{-1}(0)$. Положим $\mathfrak{I}_0 = \lambda^{-1}(0) \cap \mathfrak{B}$ и пусть \mathfrak{I} – некоторый максимальный идеал алгебры \mathfrak{B} , такой что $\mathfrak{I}_0 \subset \mathfrak{I}$. Определим двузначную меру ν на алгебре \mathfrak{B} , соответствующую этому идеалу и положим $\lambda^* = \mu \otimes \nu$.

При таком определении меры λ^* справедливо отношение $\lambda^{-1}(0) \subset \lambda^{*-1}(0)$. Действительно, поскольку $A \cap B \neq \emptyset$ для произвольных $A \in \mathfrak{A}$ и $B \in \mathfrak{B}$, то $h(A \cap B) = h(A) \cap h(B) = \emptyset$ только если либо $h(A) = \emptyset$, либо $h(B) = \emptyset$. Поэтому $\lambda(A \cap B) = 0$ для некоторых $A \in \mathfrak{A}$ и $B \in \mathfrak{B}$, только тогда, когда либо $\lambda(A) = 0$, либо $\lambda(B) = 0$. Если $\lambda(A) = 0$, тогда и $\mu(A) = 0$. Поэтому $\lambda^*(A \cap B) = \mu(A)\nu(B) = 0$. Если $\lambda(B) = 0$, то в силу определения меры ν , имеем $\nu(B) = 0$. Поэтому и в этом случае получаем $\lambda^*(A \cap B) = \mu(A)\nu(B) = 0$.

Покажем, что справедливо и обратное включение. Пусть $C \in \mathfrak{A} \otimes \mathfrak{B}$ и $\lambda^*(C) = 0$. Согласно предыдущей теореме найдется такое $A \in \mathfrak{A}$, что $\lambda(A \Delta C) = 0$, а, значит, в силу предыдущего рассуждения, и $\lambda^*(A \Delta C) = 0$. Тогда из равенства $0 = \lambda^*(A \Delta C) = \lambda^*(A \cap \bar{C}) + \lambda^*(\bar{A} \cap C)$ и соотношения $\lambda^*(\bar{A} \cap C) \leq \lambda^*(C) = 0$ следует, что $\lambda^*(A \cap \bar{C}) = 0$. Теперь из равенства $\lambda^*(A) = \lambda^*(A \cap C) + \lambda^*(A \cap \bar{C})$ и соотношения $\lambda^*(A \cap C) \leq \lambda^*(C) = 0$ следует, что $\lambda^*(A) = 0$.

Поскольку $\lambda^*(A) = \lambda(A) = \mu(A)$, то $\lambda(A \cap C) \leq \lambda(A) = 0$. Из равенства $0 = \lambda(A \Delta C) = \lambda(A \cap \bar{C}) + \lambda(\bar{A} \cap C)$ получаем соотношение $\lambda(\bar{A} \cap C) = 0$. Поэтому $\lambda(C) = \lambda(A \cap C) + \lambda(\bar{A} \cap C) = 0$. То есть $\mathfrak{I}_0 = \mathfrak{I}$.

Это означает, что сужение меры λ на алгебру \mathfrak{B} совпадает с мерой ν и потому меры λ и λ^* совпадают на подалгебрах \mathfrak{A} и \mathfrak{B} . Осталось показать, что $\lambda = \lambda^*$.

Пусть $A \in \mathfrak{A}$ и $B \in \mathfrak{B}$. Если $\nu(B) = 0$, тогда $\lambda(A \cap B) \leq \lambda(B) = \nu(B) = 0$. Значит, в этом случае $\lambda(A \cap B) = \mu(A) \cdot \nu(B)$. Если $\nu(B) = 1$, тогда $\lambda(A \cap \bar{B}) \leq \lambda(\bar{B}) = \nu(\bar{B}) = 0$ и потому

$$\mu(A) = \lambda(A) = \lambda(A \cap B) + \lambda(A \cap \bar{B}) = \lambda(A \cap B).$$

Таким образом, и в этом случае получаем, что $\lambda(A \cap B) = \mu(A) \cdot \nu(B)$. Следовательно, $\lambda = \lambda^*$. Предложение доказано.

Пусть теперь алгебра \mathfrak{A} порождена алгеброй \mathfrak{B} и некоторой алгеброй подмножеств \mathfrak{C} , такой что $\mathfrak{B} \cap \mathfrak{C} = \{\emptyset, \Omega\}$, $\mathfrak{B} \otimes \mathfrak{C}$ – минимальная алгебра на $\Omega \times \Omega$, содержащая $\pi_1^{-1}(\mathfrak{B})$ и $\pi_2^{-1}(\mathfrak{C})$, где π_1 и π_2 – канонические проекции декартова произведения $\Omega \times \Omega$ на первый и второй сомножители, соответственно. Положим $\gamma(\pi_1^{-1}(B) \cap \pi_2^{-1}(C)) = B \cap C$ для всяких $B \in \mathfrak{B}$ и $C \in \mathfrak{C}$. Множества вида $\pi_1^{-1}(B) \cap \pi_2^{-1}(C)$ порождают алгебру $\mathfrak{B} \otimes \mathfrak{C}$ и поскольку из соотношения $\pi_1^{-1}(B) \cap \pi_2^{-1}(C) = \emptyset$ вытекает что либо $\pi_1^{-1}(B) = \emptyset$, либо $\pi_2^{-1}(C) = \emptyset$, то это означает, что $B \cap C = \emptyset$. Согласно ([6], теорема 12.4), отображение γ может быть продолжено до гомоморфизма алгебры $\mathfrak{B} \otimes \mathfrak{C}$ на алгебру $\mathfrak{A} = a(\mathfrak{B} \cup \mathfrak{C})$.

Таким образом, справедливо следующее утверждение.

Предложение 2. Пусть алгебра \mathfrak{A} порождена объединением алгебр \mathfrak{B} и \mathfrak{C} . Тогда существует такой гомоморфизм $\gamma: \mathfrak{B} \otimes \mathfrak{C} \rightarrow \mathfrak{A}$, что $\gamma(\pi_1^{-1}(B)) = B$ для всякого $B \in \mathfrak{B}$ и $\gamma(\pi_2^{-1}(C)) = C$ для всякого $C \in \mathfrak{C}$.

Теорема 2. Пусть \mathfrak{B} является σ -алгеброй, $\mathfrak{A} = a(\mathfrak{B} \cup \mathfrak{C})$ и мера μ σ -аддитивна. Тогда $\lambda \in \text{ex}S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$ в том и только в том случае, когда существует такая двузначная мера ν на алгебре \mathfrak{C} , что λ является совместным продолжением мер μ и ν .

Доказательство. Обозначим через $\tilde{\lambda}$ меру на алгебре $\mathfrak{B} \otimes \mathfrak{C}$, определенную равенствами $\tilde{\lambda}(A) = \lambda(\gamma(A))$. Поскольку $\lambda \in \text{ex}S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$, тогда в силу теоремы 1 существует такой гомоморфизм $h: \mathfrak{A} \rightarrow \mathfrak{B}/\mu$, что $B \in h(B)$ для всякого $B \in \mathfrak{B}$ и $\lambda(A) = \hat{\mu}(h(A))$ для всякого $A \in \mathfrak{A}$. Тогда $\tilde{\lambda}(A) = \lambda(\gamma(A)) = \hat{\mu}(h(\gamma(A)))$. Поэтому в силу теоремы 1 справедливо соотношение $\tilde{\lambda} \in \text{ex}S_\mu(\mathfrak{B} \otimes \mathfrak{C}, \mathfrak{B})$. Согласно предложению 1 существует такая двузначная мера ν на алгебре \mathfrak{C} , что $(\mu \otimes \nu)(A) = \tilde{\lambda}(A)$ для всякого $A \in \mathfrak{B} \otimes \mathfrak{C}$.

Для всякого $C \in \mathfrak{C}$ имеем

$$\lambda(C) = \lambda(\gamma(\pi_2^{-1}(C))) = \tilde{\lambda}(\pi_2^{-1}(C)) = (\mu \otimes \nu)(\pi_2^{-1}(C)) = \nu(C).$$

Это означает, что мера λ является совместным продолжением мер μ и ν .

С другой стороны, пусть λ является совместным продолжением меры μ и некоторой двузначной меры ν , определенной на алгебре \mathfrak{C} . Согласно утверждению (i) следствия 1 найдется такая мера $\lambda^* \in \text{ex}S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$, что $\lambda^{*-1}(0) \supseteq \lambda^{-1}(0)$. Обозначим через \mathfrak{I} идеал в алгебре \mathfrak{A} всех таких $A \in \mathfrak{A}$, что найдется такое $C \in \nu^{-1}(0)$ и $A \subseteq C$. Заметим, что $\lambda^*(A) = \lambda(A) = 0$ для всякого $A \in \mathfrak{I}$. Рассмотрим множество \mathfrak{A}_0 всех элементов вида $B \Delta C$, $B \in \mathfrak{B}$, $C \in \mathfrak{I}$. Поскольку $\overline{B \Delta C} = \bar{B} \Delta C$, это множество замкнуто относительно операции дополнения. Кроме того для $B_1, B_2 \in \mathfrak{B}$ и $C_1, C_2 \in \mathfrak{I}$ имеем

$$\begin{aligned} (B_1 \Delta C_1) \cap (B_2 \Delta C_2) &= (B_1 \cap B_2) \Delta (C_1 \cap B_2) \Delta (B_1 \cap C_2) \Delta (C_1 \cap C_2) = \\ &= (B_1 \cap B_2) \Delta C'_1 \Delta C'_2 \Delta (C_1 \cap C_2), \quad C'_1 = (C_1 \cap B_2), \quad C'_2 = (B_1 \cap C_2). \end{aligned}$$

Так как $C'_1 = (C_1 \cap B_2) \subseteq C_1$ и $C'_2 = (B_1 \cap C_2) \subseteq C_2$, то $C'_1 \Delta C'_2 \subseteq C_1 \cup C_2 \in \mathfrak{I}$. Поэтому

$$C'_1 \Delta C'_2 \Delta (C_1 \cap C_2) \subseteq (C_1 \cup C_2) \Delta (C_1 \cap C_2) \subseteq (C_1 \cup C_2) \in \mathfrak{I}.$$

Следовательно, множество \mathfrak{A}_0 замкнуто относительно операции объединения и потому является алгеброй, которая содержит алгебру \mathfrak{B} и, в силу максимальности в \mathfrak{C} идеала $\nu^{-1}(0)$, алгеб-

ру \mathfrak{C} , т.е. $\mathfrak{A}_0 = \mathfrak{A}$. Другими словами, всякий элемент $A \in \mathfrak{A}$ может быть представлен в виде $A = B \Delta C$, $B \in \mathfrak{B}$, $C \in \mathfrak{J}$.

Пусть $A \in \lambda^{*-1}(0)$ и $A = B \Delta C$, $B \in \mathfrak{B}$, $C \in \mathfrak{J}$. Поскольку $\lambda^*(C) = 0$ в силу определения идеала \mathfrak{J} , то отсюда следует, что

$$\lambda^*(B) = \lambda^*(B \setminus C) + \lambda^*(B \cap C) \leq \lambda^*(B \Delta C) + \lambda^*(C) = 0.$$

Тогда

$$\lambda(A) = \lambda(B \Delta C) \leq \lambda(B \cup C) \leq \lambda(B) + \lambda(C) = \lambda^*(B) + \lambda(C) = 0.$$

Таким образом, $\lambda^{*-1}(0) = \lambda^{-1}(0)$. Согласно утверждению (ii) следствия 1 получаем отсюда что $\lambda = \lambda^* \in \text{ex}S_\mu(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$. Теорема доказана.

Литература

1. Lipecki, Z. On compactness and extreme points of some sets of quasi-measures and measures / Z. Lipecki // *Manuscr. Math.* – 1995. – V. 86. – P. 349–365.
2. Lipecki, Z. On extreme extensions of quasi-measures / Z. Lipecki // *Arch. Math.* – 1992. – V. 58. – P. 288–293.
3. Plachky, D. Extremal and monogenic additive set functions / D. Plachky // *Proc. Amer. Math. Soc.* – 1976. – V. 54. – P. 193–196.
4. Bierlein, D. On the extremality of measure extensions / D. Bierlein, W.J.A. Stich // *Manuscr. Math.* – 1989. – V. 63. – P. 89–97.
5. Lipecki, Z. On unique extensions of positive additive set functions / Z. Lipecki // *Arch. Math. (Basel)* – 1983. – V. 41. – P. 71–79.
6. Сикорский, Р. Булевы алгебры / Р. Сикорский. – М.: Мир, 1969. – 376 с.

Поступила в редакцию 21 января 2008 г.

EXTREME EXTENSIONS OF MEASURES

If μ is non-negative, finite σ -additive function of sets defined on σ -algebra of sets \mathfrak{B} of non-empty set, Ω and λ is its extreme extension on algebra \mathfrak{A} , $\mathfrak{B} \subset \mathfrak{A}$, then exists such homomorphism h of algebra \mathfrak{A} on algebra \mathfrak{B}/μ of μ -equivalence classes that $\lambda(A) = \hat{\mu}(h(A))$ for every $A \in \mathfrak{A}$, where $\hat{\mu}$ is the quotient-measure of measure μ . Some applications of this representation of extreme extensions are considered.

Keywords: algebra of subsets, measure, extreme extension of a measure, homomorphism.

Mathematics Subject Classification (2000): 28A12 – 28A33 – 28A60

Tarashchanskii Mark Tankumovich – Associate Professor, Cand. Sc. (Engineering), Department of Mathematical Analysis, East Ukrainian National University, Lugansk, Ukraine.

Таращанский Марк Танкумович – доцент, кандидат технических наук, кафедра математического анализа, Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля, Луганск, Украина.
e-mail: markt@net.lg.ua

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВНОЙ ПРИМЕСИ НЕОДИМА КРИСТАЛЛОВ КАЛИЙ-ГАДОЛИНИЕВОГО ВОЛЬФРАМАТА

В.М. Акимова, А.Н. Брызгалов

Исследована зависимость показателя ослабления света кристаллов от концентрации примеси. Установлено, что с увеличением концентрации примеси неодима в расплаве возрастает показатель ослабления света. На основе спектральной характеристики атомов неодима получено, что концентрация примеси неодима растет с увеличением концентрации в расплаве до 7 %. Из результатов магнитных исследований следует, что с ростом концентрации неодима снижается разность магнитной восприимчивости. Методом гидротермального травления установлено, что примесь неодима располагается по границам зонарности, имеются дислокации, границы блоков и макроскопические включения. Определена предельная концентрация примеси неодима.

Ключевые слова: кристалл КГВ (калий-гадолиниевый вольфрамат), примесь, показатель ослабления света, концентрация, магнитная восприимчивость, дефекты.

Введение

Кристаллы КГВ (калий-гадолиниевый вольфрамат) имеют кубическую решетку, выращиваются из расплава раствора в расплаве методом охлаждения [1]. С примесями редко-земельных элементов они нашли применение в качестве элементов для квантовых генераторов небольшой мощности, применяемых в дальномерах. Размеры элементов составляют длиной 4–5 см и цилиндрической формы диаметром 4–5 мм. При незначительной мощности и малых размеров предъявляются высокие требования к совершенству кристаллов, определению оптимальной концентрации активной примеси и распределению ее по всему объему. В данной работе рассматривается концентрационный ряд кристаллов $\text{KGd}_{1-x}(\text{W}_0)_2\text{Nd}_x$ [2]. С целью решения поставленных задач мы применили комплекс методов: оптический, магнитный методы и гидротермального травления. Объектами исследования являются кристаллы КГВ с различной концентрацией примеси неодима. Использовались образцы кристаллов в виде пластинок размером $2 \times 5 \times 6 \text{ мм}^3$.

Исследование кристаллов

1. Зависимость показателя ослабления света кристаллов от концентрации примеси.

Применялся спектрофотометр СФ-26 с точностью до 1 %. Спектр пропускания в видимой области характеризуется полосой поглощения неодима вблизи 600 нм при минимуме 592 и максимуме 647 нм, с показателем преломления КГВ $n = 2,0$ и максимальным значением пропускания:

$$T_{\max} = 2n / (n^2 + 1). \quad (1)$$

Установлено, что коэффициент пропускания для исследуемых образцов при 647 нм близок к значению T_{\max} . Представленные в табл. 1 значения показателей ослабления вычислены по формуле, исходя из закона Ламберта [4]:

$$\beta_{\lambda_2} = -\frac{1}{L} \lg \frac{T_{\lambda_2}}{T_{\max}} = -\frac{1}{L} \lg \frac{n^2 + 1}{2n} T_{\lambda_2}, \quad (2)$$

где L – толщина образца, T_{λ_2} – коэффициент пропускания при 647 нм с учетом концентрации примеси неодима в расплаве.

Из результатов следует, что с увеличением концентрации примеси неодима в расплаве возрастает показатель ослабления света, причем с превышением 7 % наблюдается резкое увеличение коэффициента ослабления.

Таблица 1

| Концентрация неодима в расплаве, ат. % | 2 | 3 | 6 | 7 | 8 |
|--|------|------|------|------|-------|
| Значение $\beta_{\lambda 2}$ | 3,61 | 7,10 | 7,12 | 8,28 | 10,02 |

2. Спектральная характеристика атомов неодима.

Оптически активные примеси имеют спектры поглощения и люминесценции. Оба спектра отражают структуру энергетических состояний люминофора, в данном случае иона неодима (рис. 1) [3]. Эти состояния изображены для простоты в виде полос, включающих несколько энергетических уровней, которые образуются при расщеплении соответствующего атомного терма иона на ряд подуровней под действием поля кристаллической решетки кристалла (эффект Штарка). При возбуждении ионы неодима совершают квантовые переходы из основного состояния на состояния с более высокой энергией. В данном случае имеем переходы на пять уровней, указанных вертикальными стрелками, с расщеплением каждого терма на ряд дополнительных подуровней. Косыми стрелками показаны обратные безизлучательные переходы, связанные с рождением фононов, а двойной стрелкой указан обратный переход с излучением на наиболее интенсивных линиях 1,0615 и 1,0642 мкм, на которых высвечивается основная доля энергии до 60 %.

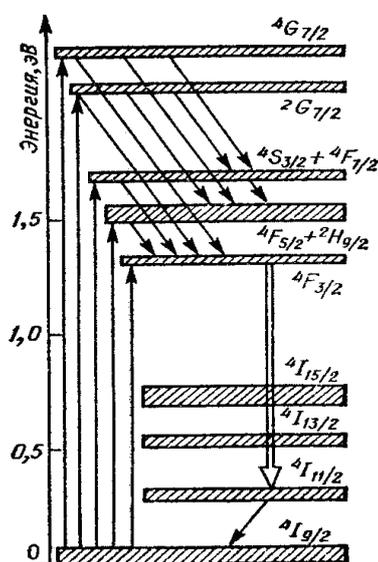


Рис. 1. Энергетические уровни иона неодима

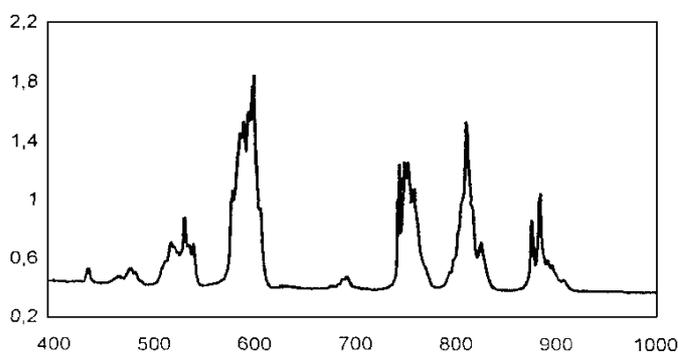


Рис. 2. Спектр поглощения ионов неодима

На оптическом спектре кристаллов КГВ с примесями неодима проявляется пять максимумов поглощения 530, 600, 750, 810 и 880 нм, которые соответствуют прямым переходам (рис. 2). По этим спектрам можно наблюдать изменение интенсивности максимумов соответственно концентрации примеси ионов неодима непосредственно в кристаллах, т.к. характер спектров не меняется, а изменяется только интенсивность.

Для определения концентрации используется уравнение:

$$C = \alpha \frac{D_1 - D_2}{d}, \quad (3)$$

где C – концентрация примеси неодима в весовых процентах, a – коэффициент пропорциональности $a = 0,15$ см, D_1 и D_2 максимальное (при 600 нм) и минимальное (при 700 нм) значение оптической плотности, d – толщина образца. Предварительно для кристаллов подбирается эталон с концентрацией примеси, определенной химическим методом. В данном случае это кристалл с 2 % содержанием примеси неодима. Используя значения интенсивности для разных кристаллов, определим значение концентрации примеси неодима в кристаллах (табл. 2).

Из результатов следует, что концентрация примеси неодима в кристаллах растет с увеличением концентрации в расплаве до 7 %. В дальнейшем концентрация неодима в кристаллах не меняется.

3. Магнитные свойства кристаллов.

Ионы неодима изоморфно замещают ионы гадолиния в кристаллах. Без ионов неодима кристаллы КГВ являются парамагнетиками. Магнитная восприимчивость ионов неодима меньше, чем ионов гадолиния. Поэтому, с увеличением концентрации неодима парамагнитные свойства

кристалла постепенно снижаются. Для расчета магнитной восприимчивости используется закон Кюри [5]:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3kT}, \quad (4)$$

где χ – магнитная восприимчивость, N – число парамагнитных ионов примеси в единице массы вещества, μ – эффективный магнитный момент, T – температура, k – постоянная Больцмана. Результаты исследования магнитных свойств представлены в табл. 2.

Таблица 2

| Концентрация примеси неодима в расплаве, мас. % | Оптический метод определения концентрации неодима в кристаллах, мол. % | Магнитная восприимчивость $10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ |
|---|--|---|
| 0 | 0 | +42,34 |
| 1 | 0,55 | +42,03 |
| 2 | 1,35 | +41,70 |
| 3 | 1,47 | +40,50 |
| 5 | 1,52 | +40,13 |
| 7 | 1,55 | +39,05 |
| 10 | 1,55 | +39,15 |

Из результатов магнитных измерений следует, что с ростом концентрации неодима снижается магнитная восприимчивость до концентрации примеси неодима в расплаве, равной 7%. Дальше наблюдаем обратный ход изменения магнитной восприимчивости. Травлением кристаллов находим, что в кристаллах в этот момент образуются макровключения, не растворившиеся примеси неодима. Это объясняется тем, что оптические свойства связаны только с примесями в решетке кристалла, а магнитные свойства определяются как структурными, так и неструктурными примесями неодима в кристаллах КГВ.

4. Исследование совершенства кристаллов методом гидротермального травления.



Рис. 3. Макроскопические включения и дислокации

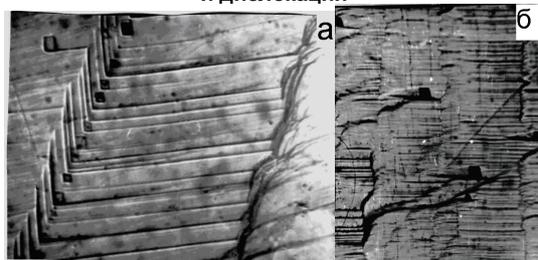


Рис. 4. Границы блоков кристалла КГВ с неодимом

Травлением установлено, что примесь неодима располагается по границам зонарности, имеются дислокации, границы блоков и макроскопические включения (рис. 3 и 4а, б). По мере увеличения концентрации примеси возрастает и плотность дефектов. У кристалла с 7% содержанием примеси неодима плотность дислокаций достигает 10^7 см^{-2} , а макровключений 10^6 см^{-2} . В дальнейшем плотность макровключений резко возрастает. С этим связано возрастание коэффициента ослабления света и увеличение магнитной восприимчивости при достижении 7% примеси неодима в расплаве.

С появлением границ блоков в кристаллах увеличивается расходимость лазерного пучка и наступает некоторая деполяризация излучения. Указанные дефекты излучения связаны с разориентировкой отдельных областей кристалла, разделенных границами блоков. Угол расходимости прямолинейных границ блоков определяется уравнением:

$$Q = \frac{b}{D}, \quad (5)$$

где Q – угол разориентировки смежных областей блоков, b – вектор Бюргерса, D – расстояние между дислокациями из которых составлена граница блоков. Для границы на рис. 3а, угол разориентировки составляет $3 \cdot 10^{-3}$ рад, а для границы на рис. 3б – $6 \cdot 10^{-5}$ рад.

Выводы

1. Методом травления установлены вид и плотность дефектов в кристаллах в зависимости от концентрации примеси, и послойный характер распределения примеси неодима.
2. Полученные значения магнитных и оптических свойств кристаллов могут служить критерием определения концентрации активной примеси в кристаллах.
3. Комплексом методов исследований определена предельная концентрация примеси неодима в исходном расплаве, что составляет 7 мас. %.

Литература

1. Трунов, В.Н. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов / В.Н. Трунов, В.А. Ефремов, Ю.А. Великодний. – Л.: Наука, 1986. – 172 с.
2. Зависимость совершенства кристаллов КГВ от способа выращивания и концентрации примеси неодима / А.Н. Брызгалов, Б.М. Слепченко, В.Д. Беляев, Т.И. Романова // Физика кристаллизации. Тверь, 1994. – С. 54–56.
3. Куликов, С.Ю. Определение химического состава примеси и её концентрации в кристалле калий-гадолиний вольфрамата спектральным методом / С.Ю. Куликов, М.С. Свердлов // ВНКСФ-11. Екатеринбург, 2005. – С. 346–347.
4. Ландсберг, Г.С. Оптика / Г.С. Ландсберг. – М., 1978.
5. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М., 1978. – 336 с.

Поступила в редакцию 2 апреля 2008 г.

OPTIMAL PERCENTAGE EVALUATION OF THE ACTIVE IMPURITY OF THE NEODYMIUM CRYSTALS OF THE KALIUM GADOLINIUM WOLFRAMATE

The authors analyzed the dependence of crystal dimming from the dopant concentration. They established that with the increase of the neodymium impurity percentage in the liquid melt the dimming index number increases. On the basis of the neodymium atoms spectral characteristics they drew that the neodymium impurity percentage increases with the increase of the percentage in the liquid melt up to 7 %. From the magnetic study follows that with the increase of the neodymium percentage the magnetizability difference decreases. With the help of hydrothermal corrosion method the authors established that the neodymium impurity disposes along the zone edges, there are dislocations, grain boundaries and macroscopic inclusions. They also established the critical concentration of the neodymium impurity.

Keywords: KGW crystal (Kalium Gadolinium Wolframate), dopant, crystal dimming index, concentration, magnetic susceptibility, defects.

Akimova Vera Mikhailovna – Post-Graduate Student of the General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Акимова Вера Михайловна – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский Государственный Педагогический Университет.
e-mail: nehestno@mail.ru

Bryzgalov Aleksandr Nikolaevich – Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Брызгалов Александр Николаевич – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский Государственный Педагогический Университет.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, НА ОСНОВЕ ДЕФЕКТА 5-7

Е.А. Беленков, Ю.А. Зинатулина

Методами молекулярной механики рассчитаны структуры парных соединений zigzag-zigzag, armchair-zigzag, zigzag-chiral, armchair-armchair, armchair-chiral, chiral-chiral однослойных углеродных нанотрубок диаметром от 1,5 Å до 5 Å на основе комбинированного топологического дефекта 5-7. Установлены закономерности формирования структуры соединений нанотрубок, а также взаимосвязи между структурными параметрами соединений и относительным расположением топологических дефектов 5 и 7.

Ключевые слова: молекулярная механика, углеродные нанотрубки, топологические дефекты.

Введение

Уникальной особенностью углеродных нанотрубок (УНТ), открытых Ииджимой в 1991 году [1], является зависимость их электрических свойств от диаметра и хиральности (т.е. ориентации углерод-углеродных связей относительно оси нанотрубки) [2, 3]. Возможность варьирования свойств однослойных углеродных нанотрубок от металлических до полупроводниковых была предсказана на основе теоретических расчетов, практически сразу после их открытия [4, 5]. Экспериментально проверить это предсказание удалось только после того, как был найден способ синтеза однослойных углеродных нанотрубок [6, 7] и разработаны методики измерения проводимости в отдельных нанотрубках [8, 9]. Уникальные электронные свойства нанотрубок делают их перспективным материалом для использования в наноэлектронных устройствах. Соединение пары однослойных углеродных нанотрубок – металлической и полупроводниковой является наноразмерным гетеропереходом [2, 3, 10]. Причем возможность образования соединений между углеродными нанотрубками различного диаметра и хиральности установлена экспериментально [11]. Теоретический анализ структуры соединений armchair-zigzag УНТ был выполнен Дунлапом [12–14]. Им было установлено, что соединения пары однослойных нанотрубок (названных локтевыми сгибами) могут образовываться за счет комбинированного топологического дефекта пентагон-гептагон (5-7), заменяющего два гексагона, образующих стенки нанотрубок в месте их соединения (рис.1). Согласно Дунлапу, минимальный угол сгиба φ между трубками armchair и zigzag хиральности, соединенными посредством пентагон-гептагонового соединения, должен быть равен 150° [12–14]. Однако, в результате модельных расчетов, выполненных Фонсека с соавторами, было получено другое значение $\varphi = 144^\circ$ [15]. Противоречивые данные о структуре соединений, а также то, что в предшествующих работах изучались только отдельные zigzag-zigzag, armchair-zigzag и armchair-armchair локтевые сгибы, обуславливают необходимость проведения систематических исследований структуры соединений однослойных УНТ различных хиральностей.

Структурная модель и методика расчетов

В данной работе исследовалась структура всех возможных соединений между нанотрубками различной хиральности (zigzag-zigzag, armchair-zigzag, zigzag-chiral, armchair-armchair, armchair-chiral, chiral-chiral), имеющих диаметр менее 5 Å. Геометрическая оптимизация структуры отдельных нанотрубок и расчет структуры соединений углеродных нанотрубок на основе дефекта 5-7 были выполнены методом молекулярной механики (ММ+) [16].

На первом этапе расчетов выполнялся расчет геометрически оптимизированной структуры фрагментов отдельных нанотрубок различной хиральности. Были рассчитаны структуры 15 УНТ, имеющих диаметр от 1,5 Å до 5 Å (см. таблицу). Рассчитывалась структура фрагментов нанотрубок, имеющих открытые концы, поэтому при их геометрической оптимизации оборванные углерод-углеродные связи на концах компенсировались атомами водорода.

Формирование соединений нанотрубок осуществлялось путем замены двух гексагонов, на одном из концов исходной нанотрубки, пентагоном и гептагоном, т.е. добавлением топологиче-

ского дефекта 5-7. Затем исходная нанотрубка достраивалась путем добавления отдельных атомов углерода к концу, содержащему топологический дефект [17, 18]. В результате формировалась новая УНТ, соединяющаяся с исходной при помощи локтевого сгиба. Была рассчитана структура более двухсот возможных соединений между углеродными нанотрубками, имеющими диаметр менее 5 Å. Различные соединения на основе одинаковых исходных нанотрубок получались как следствие различного относительного расположения пяти и семиугольника.

Структура локтевых сгибов характеризовалась несколькими параметрами: углом локтевого сгиба φ (т.е. углом между осями соединенных УНТ), разницей углов хиральности $\Delta\theta$ и диаметром ΔD соединяющихся нанотрубок. Относительное расположение пентагона и гептагона в месте сгиба описывали при помощи двух параметров – угла α между осями, проходящими через центры пяти и семиугольника и осью нанотрубки, а также расстоянием X между проекциями центров дефектов на прямую, проходящую через вершину локтевого сгиба так, что углы между этой прямой и осями нанотрубок, были одинаковыми (рис. 1).

Таблица

| УНТ | (2,0) | (2,1) | (3,0) | (2,2) | (3,1) | (4,0) | (3,2) | (4,1) | (5,0) | (3,3) | (4,2) | (5,1) | (6,0) | (4,3) | (5,2) |
|--------------|------------|------------|------------|------------|--------------------------|------------|--------------------------|--------------------------|------------|------------|--------------------------|--------------------------|------------|--------------------------|--------------------------|
| (2,0) | – | 157 | 180 | 151 | 159 | 176 | 152 | 166 | 174 | 152 | 155 | 167 | 174 | 153 | 153 |
| (2,1) | 157 | 155 | 157 | 155 | 172 | 153 | 173 | 166 | 151 | 166 | 151 | 164 | 152 | 172 | 149 |
| (3,0) | 180 | 157 | – | 150 | 160 | 180 | 151 | 161 | 176 | 148 | 150 | 164 | 178 | 148 | 155 |
| (2,2) | 151 | 155 | 150 | – | 156 | 146 | 168 | 151 | 146 | 180 | 159 | 149 | 146 | 171 | 153 |
| (3,1) | 159 | 172 | 160 | 156 | 150 | 157 | 164 151 | 174 148 | 157 | 156 | 148 170 | 170 147 | 157 | 150 | 175 |
| (4,0) | 176 | 153 | 180 | 146 | 157 | – | 149 | 161 | 180 | 145 | 151 | 163 | 178 | 145 | 155 |
| (3,2) | 152 | 173 | 151 | 168 | 164 151 | 149 | 158 | 157 146 | 147 | 167 | 169 152 | 145 155 | 146 | 161 | 163 |
| (4,1) | 166 | 166 | 161 | 151 | 174 148 | 161 | 146 157 | 148 | 160 | 150 | 146 166 | 176 150 | 160 | 147 157 | 170 |
| (5,0) | 174 | 151 | 176 | 146 | 157 | 180 | 147 | 160 | – | 145 | 151 | 163 | 180 | 146 | 153 |
| (3,3) | 152 | 166 | 148 | 180 | 156 | 145 | 167 | 150 | 145 | – | 161 | 148 | 145 | 170 | 156 |
| (4,2) | 155 | 151 | 150 | 159 | 148 170 | 151 | 169 152 | 146 166 | 151 | 161 | 148 | 145 161 | 150 | 168 154 | 175 147 |
| (5,1) | 167 | 164 | 164 | 149 | 170 147 | 163 | 145 155 | 176 150 | 163 | 148 | 145 161 | 151 | 163 | 146 153 | 166 |
| (6,0) | 174 | 152 | 178 | 146 | 157 | 178 | 146 | 160 | 180 | 145 | 150 | 163 | – | 145 | 153 |
| (4,3) | 153 | 172 | 148 | 171 | 150 | 145 | 161 | 147 157 | 146 | 170 | 168 154 | 146 153 | 145 | 162 | 150 163 |
| (5,2) | 153 | 149 | 155 | 153 | 175 | 155 | 163 | 170 | 153 | 156 | 175 147 | 166 | 153 | 150 163 | 145 |
| УНТ | (2,0) | (2,1) | (3,0) | (2,2) | (3,1) | (4,0) | (3,2) | (4,1) | (5,0) | (3,3) | (4,2) | (5,1) | (6,0) | (4,3) | (5,2) |
| D, Å | 1,57 | 2,07 | 2,35 | 2,71 | 2,82 | 3,13 | 3,41 | 3,59 | 3,91 | 4,07 | 4,14 | 4,36 | 4,70 | 4,76 | 4,89 |
| Θ , ° | 0,0 | 19,1 | 0,0 | 30,0 | 13,9 | 0,0 | 23,4 | 10,9 | 0,0 | 30,0 | 19,1 | 8,9 | 0,0 | 25,3 | 16,1 |
| П | П/п | п/п | м | м | п/п | п/п | п/п | м | п/п | м | п/п | п/п | м | п/п | м |
| X | zz | ch | zz | arm | ch | zz | ch | ch | zz | arm | Ch | ch | zz | ch | ch |

Значения углов локтевых сгибов (φ , °) для соединений УНТ диаметром менее 5 Å, а также характеристики УНТ: D – диаметр, Θ – угол хиральности, П – проводимость (м – металлическая, п/п – полупроводниковая), X – хиральность (zz – zigzag, arm – armchair, ch – chiral). Серым цветом выделены нанотрубки с полупроводниковыми свойствами, жирным шрифтом отмечены углы локтевых сгибов для соединений металлических УНТ с полупроводниковыми.

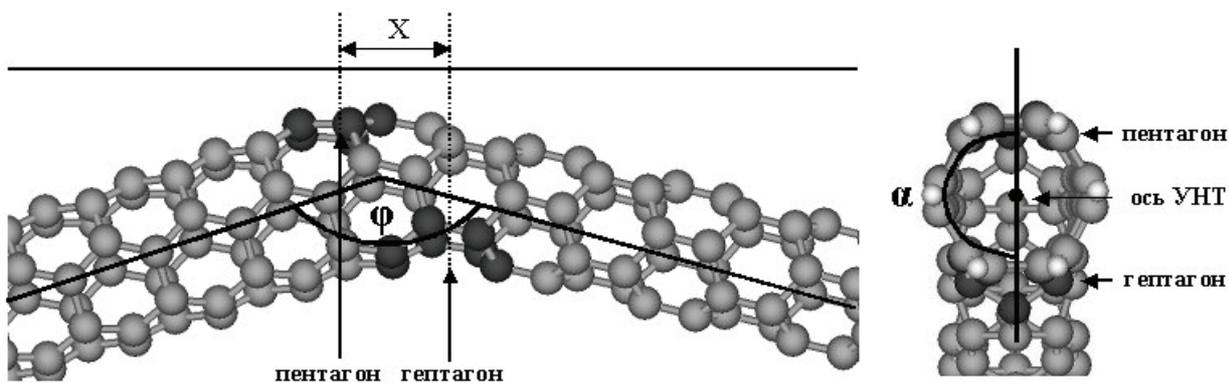


Рис. 1. Структура armchair-zigzag соединения пары однослойных УНТ (3,3)–(4,0)

Результаты исследования

В результате моделирования была рассчитана геометрически оптимизированная структура более двух сотен парных соединений однослойных УНТ с диаметрами менее 5 Å всех возможных хиральностей – zigzag-zigzag, armchair-zigzag, zigzag-chiral, armchair-armchair, armchair-chiral, chiral-chiral (см. таблицу). Примеры соединений на основе zigzag УНТ (4,0) представлены на рисунке 2. Анализ рассчитанных парных соединений УНТ показывает, что при помощи комбинированного топологического дефекта пятиугольник – семиугольник возможно сформировать переходы между парами различных УНТ любой хиральности и диаметра. Причем если для zigzag-zigzag, armchair-zigzag, zigzag-chiral, armchair-armchair, armchair-chiral соединений возможно по одному единственному способу соединения на основе дефекта 5-7, то в случае chiral-chiral соединений различных нанотрубок возможны по два способа соединения, характеризующиеся разными углами локтевых сгибов и различным относительным расположением дефектов 5 и 7 (рис. 3). Разница углов локтевых сгибов для одного и другого способа соединения варьируется для различных соединений в широком диапазоне от 7° до 26° (см. таблицу), однако при этом расстояние X между центрами дефектов остается для обоих способов соединения одинаковым.

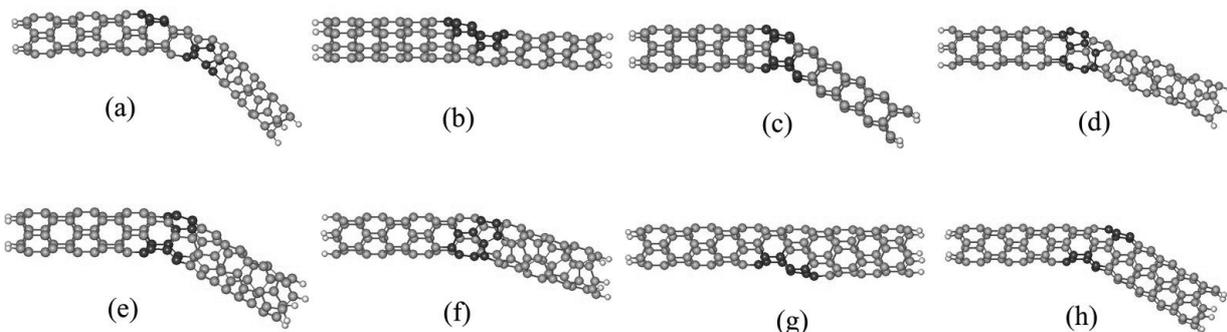


Рис. 2. Структура локтевых сгибов, возникающих при соединении углеродных нанотрубок: (а) (4,0)–(2,1); (б) (4,0)–(3,0); (с) (4,0)–(2,2); (д) (4,0)–(3,1); (е) (4,0)–(3,2); (ф) (4,0)–(4,1); (г) (4,0)–(5,0); (h) (4,0)–(3,3) (темным цветом выделены топологические дефекты 5-7, за счет которых обеспечивается соединение УНТ разной хиральности)

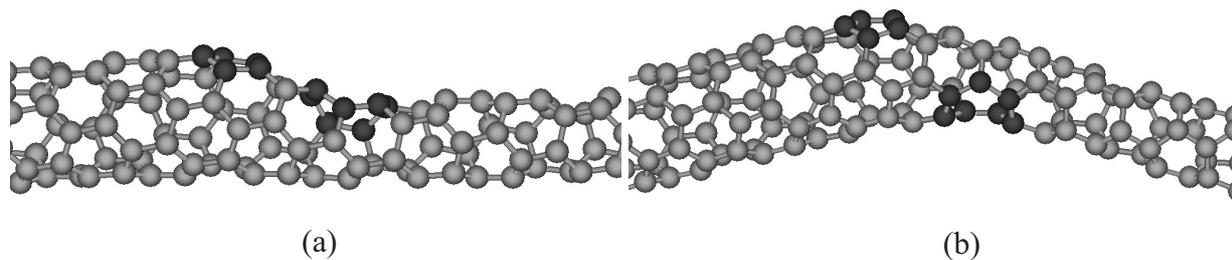


Рис. 3. Различная структура chiral-chiral соединения пары однослойных УНТ (5,1)–(3,1)

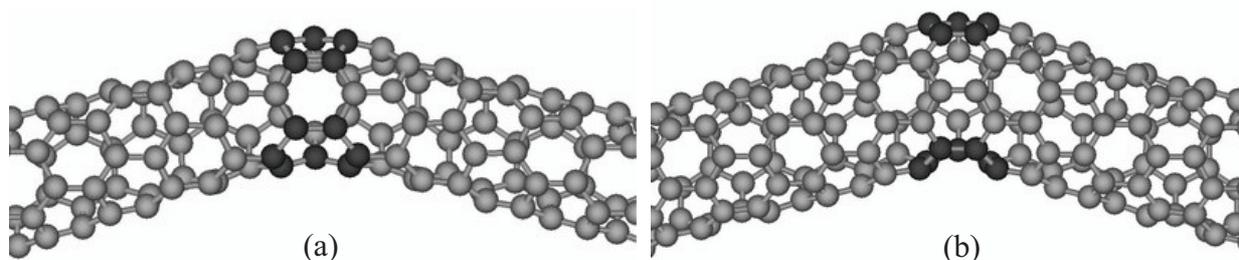


Рис. 4. Структура chiral-chiral соединений пар одинаковых однослойных УНТ: (a) (4,2)–(4,2); (b) (5,2)–(5,2)

Соединения пары одинаковых УНТ дефектом 5-7 возможно только для chiral нанотрубок причем единственным способом. Соединить пары одинаковых zigzag или armchair УНТ при помощи топологического дефекта 5-7 не возможно. Примеры chiral-chiral соединений одинаковых УНТ приведены на рис. 4. Особенность этих соединений такова, что расстояние X между центрами дефектов 5 и 7 равно нулю и плоскость, проходящая через центры дефектов является плоскостью симметрии.

Численные значения структурных характеристик соединений УНТ приведены в таблице. Анализ полученных данных показал, что углы локтевых сгибов φ принимают значения от 145° до 180° . Угол сгиба близкий к 180° характерен для парных соединений различных однослойных нанотрубок zigzag-zigzag и armchair-armchair типов (см. таблицу, рис. 2. b,g), при этом угол α между центрами дефектов 5 и 7 близок к нулю, т.е. пара дефектов получается ориентированной вдоль оси УНТ. Углы φ , лежащие в диапазоне от 170° до 180° , характерны для соединений между парами УНТ с близкими углами хиральности. Минимальные углы сгибов близкие к 145° наблюдаются для armchair-zigzag соединений, при этом дефекты 5 и 7 располагаются на противоположных стенках нанотрубок, так что угол α между ними составляет 180° .

Анализ взаимосвязей угла сгиба с другими структурными параметрами показал наличие отчетливой зависимости φ от разницы углов хиральностей УНТ $\Delta\theta$ (рис. 5a). Угол сгиба уменьшается с увеличением разницы углов хиральностей достигая минимальных значений 145° при максимальной разнице углов хиральностей в $\pm 30^\circ$ (т.е. для соединений armchair-zigzag УНТ). Максимальные углы локтевых сгибов близкие к 180° наблюдаются при $\Delta\theta = 0^\circ$ (т.е. для соединений armchair-zigzag УНТ). Для соединений, в которых хотя бы одна из трубок zigzag или armchair хиральности зависимость φ от $\Delta\theta$ линейная (рис. 5a), исключением из этого правила являются chiral-chiral соединения, для которых отчетливой зависимости нет – при $\Delta\theta = 0^\circ$ возможны различные углы сгибов от 145° до 162° (см. таблицу). Еще одной из установленных взаимосвязей между структурными параметрами является зависимость угла сгиба φ от угла α между дефектами 5 и 7 (рис. 5b). Угол сгиба линейно уменьшается с увеличением угла α , причем это наблюдается для возможных всех парных соединений УНТ без исключения.

Наличие зависимостей угла локтевого сгиба φ соединений УНТ от разницы углов хиральностей $\Delta\theta$ и относительного положения дефектов α обуславливает наличие взаимосвязи между α и $\Delta\theta$ (рис. 5c). Зависимость α от $\Delta\theta$ наблюдается для zigzag-zigzag, armchair-zigzag, zigzag-chiral, armchair-armchair, armchair-chiral соединений так, что с увеличением модуля разницы углов хиральностей угол между дефектами увеличивается. Исключением являются chiral-chiral соединения для которых отчетливой зависимости нет.

Взаимосвязь наблюдается также между еще одной парой структурных параметров характеризующих соединения УНТ – расстоянием X между дефектами 5 и 7 и разницей диаметров УНТ ΔD (рис. 5d, e). Расстояние между дефектами увеличивается прямо пропорционально разнице между диаметрами соединяющихся УНТ. Эта зависимость линейная и хорошо интерполируется уравнением $X = 2,88 |\Delta D|$.

Проведенное сопоставление результатов модельных расчетов с экспериментальными данными из работы [19] показало, что разница расчетных и экспериментально найденных значений диаметров УНТ не превышает $0,02 \text{ \AA}$. Эта величина соответствует оценке возможных ошибок в результате модельных расчетов и отображена на приведенных в статье графиках в виде точек соответствующего размера.

Резюме

Таким образом, в результате исследования, закономерностей формирования парных соединений УНТ, было установлено, что при помощи дефекта 5-7 возможно получить соединения между любыми различными нанотрубками. Ранее в литературе встречалось упоминание об исследовании только нескольких соединений типа armchair-zigzag, zigzag-zigzag и armchair-armchair [12–15], причем во всех работах исследовались соединения между трубками с близкими диаметрами. В данной работе изучена структура более двух сотен соединений УНТ всех возможных типов – zigzag-zigzag, armchair-zigzag, zigzag-chiral, armchair-armchair, armchair-chiral, chiral-chiral. Впервые установлено, что между парой различных chiral-chiral УНТ возможно соединения двумя различными способами, а также то, что при помощи дефекта 5-7 возможно соединение chiral нанотрубок самих с собой, в то время как для одинаковых armchair и zigzag нанотрубок такие соединения невозможны. Минимальные углы локтевых сгибов, полученные в данной работе 145°,

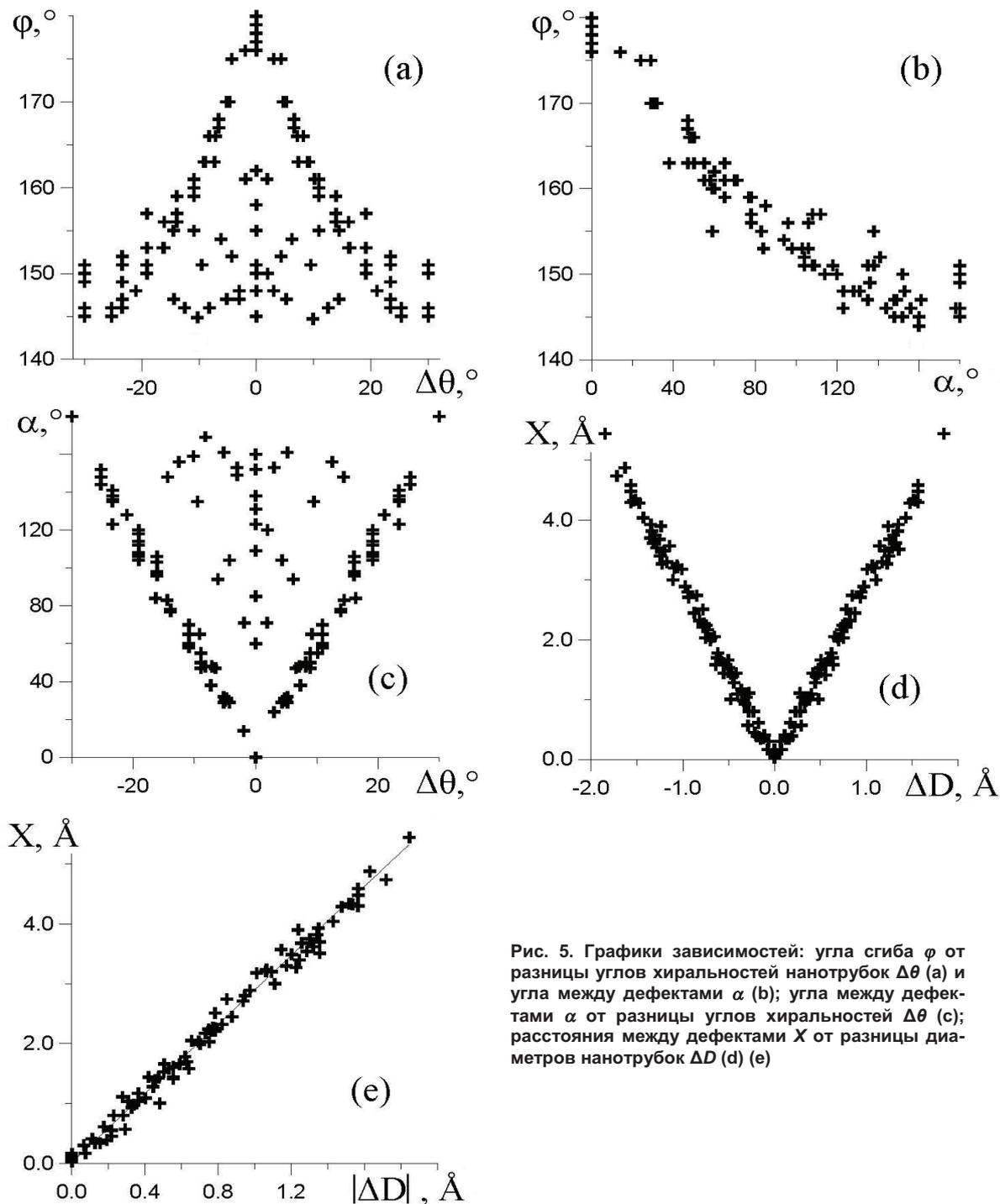


Рис. 5. Графики зависимостей: угла сгиба φ от разницы углов хиральностей нанотрубок $\Delta\theta$ (a) и угла между дефектами α (b); угла между дефектами α от разницы углов хиральностей $\Delta\theta$ (c); расстояния между дефектами X от разницы диаметров нанотрубок ΔD (d) (e)

что близко к значению 144° найденному в работе [15].

Систематическое исследование соединений УНТ позволило обнаружить взаимосвязи между структурными характеристиками. Численные значения углов локтевых сгибов φ зависят от разницы углов хиральностей $\Delta\theta$ и углов α между дефектами 5 и 7. Расстояние X между дефектами 5 и 7 зависит от разницы диаметров соединяющихся нанотрубок. Причина последней взаимосвязи заключается в том, что фрагмент, соединяющий две нанотрубки в месте локтевого сгиба, является фрагментом наноконуса характеризующегося длиной X , очевидно, что эта характеристика должна быть линейной функцией от разницы диаметров трубок, которые нужно состыковать. Таким образом, относительное положение дефектов 5 и 7 на локтевом сгибе однозначно определяется структурными характеристиками пар стыкующихся УНТ – их диаметрами и углами хиральности.

Литература

1. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – V. 354. – P. 56–58.
2. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // *УФН*. – 1997. – Т. 167. – С. 945–972.
3. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В. Елецкий // *УФН*. – 2002. – Т. 172. – С. 401–438.
4. Fujita, M. Electronic structure of grapheme tubules based on C_{60} / M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // *Phys. Rev. B*. – 1992. – V. 46. – P. 1804–1809.
5. Dresselhaus, M.S. Physics of carbon nanotubes / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito // *Carbon*. – 1995. – V. 33. – P. 883–891.
6. Bethune, D.S. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls / D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries *et al.* // *Nature*. – 1993. – V. 363. – P. 605–607.
7. Iijima, S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima, T. Ichihashi // *Nature*. – 1993. – V. 363. – P. 603–605.
8. Bockrath, M. Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes / M. Bockrath, D.H. Cobden, P.L. McEuen *et al.* // *Science*. – 1997. – V. 275. – P. 1922–1925
9. Tans, S.J. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires / S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai *et al.* // *Nature*. – 1997. – V. 386. – P. 474–477.
10. Chico, L. Pure Carbon Nanoscale Devices: Nanotube Heterojunctions / L. Chico, V.H. Crespi, L.X. Benedict *et al.* // *Phys. Rev. L*. – 1996. – V. 76. – P. 971–974.
11. Iijima, S. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphit microtubule growth / S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando // *Nature*. – 1992. – V. 356. – P. 776–778
12. Dunlap, B.I. Relating carbon tubules / B.I. Dunlap // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V. 49. – P. 5643–5650.
13. Dunlap, B.I. Connecting carbon tubules / B.I. Dunlap // *Phys. Rev. B*. – 1992. – V. 46. – P. 1933–1936.
14. Dunlap, B.I. Constraints on small graphitic helices / B.I. Dunlap // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V. 50. – P. 8134–8137.
15. Fonseca, A. Model structure of perfectly graphytizable coiled cardon nanotubes / A. Fonseca, K. Hernadi *et al.* // *Carbon*. – 1995. – V. 33. – № 12. – P. 1759–1775.
16. Berkert, U. Molecular Mechanics / U. Berkert, N.L. Allinger // *American chemical society monograph*. – 1982. – V. 177. – P. 1–327.
17. Беленков, Е.А. Классификация p - n переходов в углеродных нанотрубках с изменяющейся хиральностью / Е.А. Беленков, Ю.А. Пасюкова // *Сборник тезисов докладов XXXI Международной зимняя школы физиков-теоретиков*. – Екатеринбург. – 2006. – С. 60.
18. Пасюкова, Ю.А. Закономерности формирования структуры контактов между углеродными нанотрубками различной хиральности / Ю.А. Пасюкова, Е.А. Беленков // *Сборник тезисов докладов IV Международной научной конференции: Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация*. – Иваново. – 2006. – С. 108.
19. Odom, T.W. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes / T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber // *Nature*. – 1998. – V. 391. – P. 62–64.

Поступила в редакцию 13 мая 2008 г.

RULES OF THE WIRING CARBON NANOTUBES FORMATION ON THE BASIS OF THE DEFECT 5-7

With the help of the molecular mechanical science methods the authors designed the tandem connections structures zigzag-zigzag, armchair-zigzag, zigzag-chiral, armchair-armchair, armchair-chiral, chiral-chiral of the single-layer carbon nanotubes with the diameter from 1,5 Å to 5 Å based on the combined topologic defect 5-7. The authors determined the rules of the wiring nanotubes structure formation and the correlation between the wiring structural parameters and the arrangement of the topologic defects 5 and 7.

Keywords: molecular mechanical science, carbon nanotubes, topologic defects.

Belenkov Evgeny Anatolievich – Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Condensed Matter Physics Department, Chelyabinsk State University.

Беленков Евгений Анатольевич – доктор физико-математических наук, профессор, кафедры физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет.
e-mail: belenkov@csu.ru

Zinatulina Julia Aleksandrovna – Post-Graduated Student, Condensed Matter Physics Department, Chelyabinsk State University.

Зинатулина Юлия Александровна – аспирант, кафедры физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет.
e-mail: pasjukova@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТО- И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА С РЫХЛОЙ СТРУКТУРОЙ, ДОПИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

А.Н. Брызгалов, А.В. Фокин, К.Ф. Ахметшин, О.Н. Фалькова

Методами фото- и термолюминесценции определено влияние ионов меди, внедренных в кристаллы кварца с рыхлой структурой, на образование центров люминесценции и на физические свойства кварца в зависимости от дефектности кристаллов.

Ключевые слова: кристаллы, кварц, медь, состояния, микродефекты, макродефекты, фотолюминесценция, термолюминесценция.

Введение

В настоящее время нашли широкое применение кристаллы кварца и их модификации в радиоэлектронике, квантовой, нелинейной и волоконной оптике, вычислительной технике. Расширение указанных отраслей техники требует создания кристаллов высокого совершенства. Возрастает интерес к получению материалов с новыми свойствами. Для решения данной задачи следует обратить внимание на использовании кристаллов с управляемой сверхструктурой (с управляемыми дефектами типа пористости, дефектных каналов, пластинчатости), допированных металлами с переменной валентностью (Cu, Ag). В работе [1] представлены результаты исследования совершенства кварцевых стекол и кристаллов кварца, допированных медью, методами фотолюминесценции, термолюминесценции и оптической спектроскопии, установлено, что методом термодиффузии из структурного дефектного алюмоокислородного тетраэдра вытесняется ион натрия, вошедший во время роста для компенсации недостающего заряда, а его место эстафетно занимает ион меди Cu^+ и образуется центр синей люминесценции (ЦСЛ) с энергией связи 3,4 эВ. Центр зеленой люминесценции (ЦЗЛ) с энергией связи 2,4 эВ проявляется при закреплении иона Cu^+ на свободной связи иона кислорода на поверхности кристалла. Методом фотолюминесценции установлено, что в кристаллах кварца преобладают центры ЦСЛ, а в кварцевом стекле – ЦЗЛ.

В спектрах, полученных методом термолюминесценции показано, что максимум излучения кристаллов узкий и большой интенсивности, а максимум стекла широкий, менее интенсивный и сдвинут в область низких температур. Что указывает на большую плотность микродефектов в стекле, на которых происходит рассеяние энергии люминесцентного излучения.

В указанных работах исследуется связь ионов меди только с микродефектами стекла и кристаллов. В представленной нами работе рассматривается взаимодействие ионов меди не только с микродефектами, но и с макродефектами кристаллов.

Методика эксперимента

Исследовались образцы кристаллов кварца, допированных медью, в виде пластинок размером 2x10x10 мм, вырезанных из пирамид роста $\langle 0001 \rangle$ и $\langle 1120 \rangle$, которые используются для практических целей.

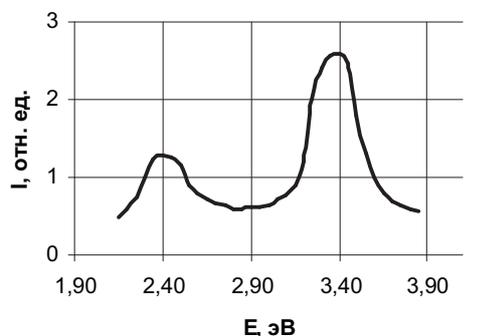
Внедрение меди в кристаллы проводилось методом термоэлектродиффузии. Пластинка помещалась между графитовыми электродами, на одном из них в полости располагался порошок CuCl , температура плавления которого 430 °С. К электродам от высоковольтного источника ВС-22 подводилось поле напряженностью $E = 500$ В/см, ток определялся с помощью микроамперметра. Образец помещался в печь и после прогрева до 430 °С подавалось напряжение. Нагревание проводилось до 500–600 °С в течении 30–60 минут.

После диффузии ионов меди кристаллы облучались ультрафиолетовым излучением, затем снимались кривые фотолюминесценции.

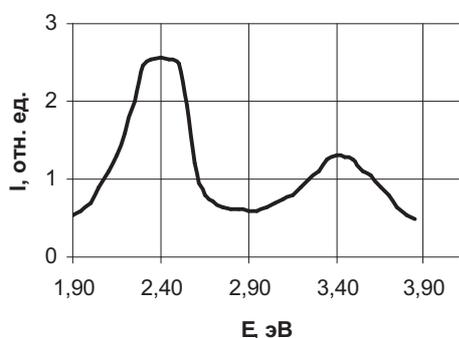
Для получения результатов по термолюминесценции, кристаллы облучались рентгеновским излучением. При нагревании со скоростью 2 град/мин с помощью установки по термолюминесценции снимались кривые термовысвечивания.

Экспериментальные результаты

В исследуемых методом фотолюминесценции образцах $\langle 0001 \rangle$ преобладают ЦСЛ (рис. 1а). По границам пор и зонарности образуются атомы меди. При облучении образцов $\langle 0001 \rangle$ рентгеновским излучением они принимают дымчатую окраску, что указывает на наличие в них дефектных алюмоокислородных тетраэдров.



а



б

Рис. 1. Кривые фотолюминесценции кристаллов кварца: из пирамид $\langle 0001 \rangle$ (а) и $\langle 1120 \rangle$ (б)

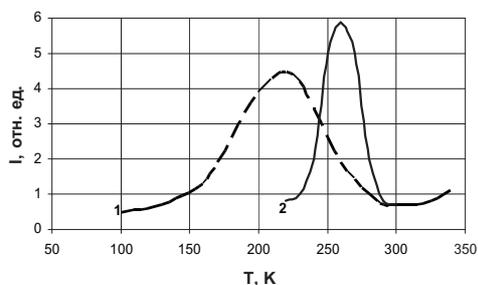


Рис. 2. Кривые термовысвечивания кристаллов кварца: из пирамид $\langle 1120 \rangle$ (1) и $\langle 0001 \rangle$ (2)

4. Максимумы спектра термолюминесценции кристаллов $\langle 1120 \rangle$ более широкие, чем у кристаллов $\langle 0001 \rangle$, и сдвинуты в область низких температур. Что указывает на то, что данные кристаллы по дефектности больше приближаются к стеклам, чем $\langle 0001 \rangle$ и имеют более рыхлое строение.

Выводы

1. В областях кристаллов с микродефектами при допировании активными примесями ионов меди, образуются структурные центры люминесценции двух типов: замещением ионов щелочного металла в алюмоокислородных тетраэдрических комплексах одновалентными ионами меди (ЦСЛ), а в пирамидах $\langle 1120 \rangle$ образуются комплексы ЦЗЛ путем пристраивания ионов меди к разорванным связям ионов кислорода на поверхности кристалла или в порах кристаллов (рис. 3).

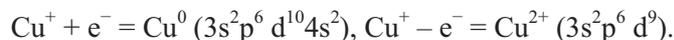
В образцах из пирамиды $\langle 1120 \rangle$ преобладают ЦЗЛ (рис. 1б), образовавшиеся на поверхности пор. При обжиге до 400°C кристаллы приобретают молочную окраску, как следствие образования микротрещин. В результате термоэлектродиффузии меди образцы приобретают окраску от бледно желтой до оранжевой в зависимости от времени облучения. Окраска обусловлена наличием двухвалентных ионов меди Cu^{2+} , расположенных в порах. Есть предположение [1], что интенсивная окраска связана с образованием пар $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$.

Образование атомов меди в кристаллах из пирамид роста $\langle 0001 \rangle$ и окраски в кристаллах $\langle 1120 \rangle$ обусловлено наличием макродефектов, а центров ЦСЛ и ЦЗЛ связаны с микродефектами.

Результаты исследования термолюминесценции представлены на рис. 2.

Обсуждение результатов

1. Экспериментально выявлено, что медь в кристаллах кварца находится в трех состояниях: Cu^+ , Cu^0 и Cu^{2+} , исходными являются ионы Cu^+ с электронной структурой ($3s^2p^6 d^10$) и диамагнитными свойствами. Остальные ионы образуются по реакции:



Атомы Cu^0 неструктурные, проявляются в пирамиде $\langle 0001 \rangle$ и образуются путем захвата электронов при разрушении связей электронных вакансий $(\text{Na}-\text{O})^-$ в условиях высоких температур. Двухвалентные ионы меди в кристаллах пирамиды $\langle 1120 \rangle$ образуются по реакции $\text{Cu}^+ - e^- = \text{Cu}^{2+}$ путем захвата электрона кремниевой дырочной вакансией $(\text{Si}-\text{O})^+$.

2. Образование ЦЗЛ связано с электронными переходами в ионе меди ($d^{10}-d^9s$), а ЦСЛ ($d^{10}-d^9p$) [2].

3. Согласно представленной схеме, ионы Cu^+ могут выступать как в роли доноров, так и акцепторов благодаря переменной валентности. Причем они проявляют себя как на микродефектах, так и на макродефектах.

2. В пирамиде $\langle 0001 \rangle$ кристаллов образуются атомы меди путем захвата электронов при разрушении электронных вакансий кислорода. Размещаются атомы меди в дефектных каналах и по границам зонарности вместо неструктурной примеси.

3. В пирамидах $\langle 1120 \rangle$ проявляются двухвалентные ионы меди или их пары, которые образуют комплексы, придающие окраску кристаллу, а размещаются комплексы в порах.

Т.о. открывается возможность получение материала с новыми физическими свойствами на основе управляемых микро- и макродефектов кристаллов кварца.

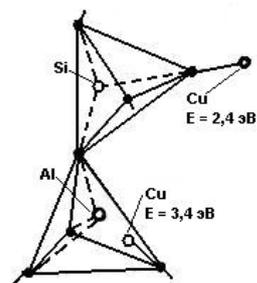


Рис. 3. Структурный тетраэдр кварца с одновалентными ионами меди (• – ионы кислорода)

Литература

1. Трухин, А.Н. Оптические характеристики примесных центров и электронные процессы в активированном медью кварце / А.Н. Трухин, А.С. Мендзина, А.Р. Силинь и др. // Сб. Физика и химия стеклообразующих систем. – Рига, 1974. – С. 52–62.
2. Брызгалов, А.Н. О дефектах кристаллов кварца, активированных медью / А.Н. Брызгалов, В.В. Мусатов. // Материалы итоговой конференции научно-исследовательской работы ЧГПУ за 1996 год: сб. – Челябинск, 1977. – С. 22–28.
3. Брызгалов, А.Н. Свойства и дефекты оптических кристаллов (кварц, корунд, гранат): Автореф. дис. ... д-ра физико-математических наук / А.Н. Брызгалов. – Уфа, 1998. – 32 с.
4. Брызгалов, А.Н. Формирование кристаллов кварца с микроканальной структурой / А.Н. Брызгалов, В.В. Мусатов, Б.М. Слепченко // Сб. Получение, свойства и применение дисперсных материалов в современной науке и технике. – Челябинск, 1991. – С. 50–57.

Поступила в редакцию 2 апреля 2008 г.

STUDY OF PHOTO- AND THERMOLUMINESCENCE OF THE QUARTZ CRYSTALS WITH LOOSE STRUCTURE DOPED WITH COPPER

With the help of the photoluminescence and thermoluminescence methods the authors established the influence of the copper ions infused into the quartz crystals with the loose structure on the luminescence centre formation and on the quartz physical characteristics according to the presence of defects.

Keywords: crystals, quartz, copper, state, microdefect, macrodefect, photoluminescence, thermoluminescence.

Bryzgalov Aleksandr Nikolaevich – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Брызгалов Александр Николаевич – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский Государственный Педагогический Университет.

Fokin Andrey Vladimirovich – Head of the Experimental Physics Department of the lycée №31.

Фокин Андрей Владимирович – заведующий кафедрой экспериментальной физики Лицея № 31.

Akhmetshin Konstantin Flyurovich – Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Ахметшин Константин Флюрович – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.
e-mail: axmox@ya.ru

Falkova Olga Nikolaevna – Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Фалькова Ольга Николаевна – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

АНИОННАЯ СТРУКТУРА ФТОРФОСФАТНЫХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕТАФОСФАТА НАТРИЯ ПО РАСЧЕТАМ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

О.И. Бухтояров, Б.С. Воронцов, И.А. Бабина

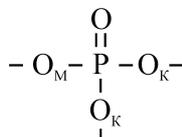
Приведены результаты по структуре расплавов $\text{NaPO}_3 - \text{NaF}$, полученные молекулярно-статистическим расчетом на основе метода Монте-Карло. Показана близость результатов двух моделей, основанных на полуэмпирическом и неэмпирическом квантовохимических методах. Проведено сопоставление экспериментальных и расчетных данных.

Ключевые слова: анионная структура, неупорядоченные цепные комплексы, тетраэдрический PO_4 комплекс, расплавы, молекулярно-статистические расчеты.

Наиболее перспективными твердыми электролитами являются стеклообразные композиции [1], к ним относятся в частности стекла на основе метафосфатов лития, натрия и калия. Важным фактором, влияющим на их электрические и механические свойства, является анионный состав [1, 2]. Установление анионного состава этих объектов сложная экспериментальная задача, решаемая с привлечением спектроскопии ЯМР высокого разрешения [3], двумерной гомоядерной корреляционной спектроскопии ЯМР [4], ИК-спектроскопии [3, 5] и др.

В связи с этим представляет интерес решение данной задачи с использованием методов моделирования неупорядоченных оксидов. Структура щелочных метафосфатов, согласно [6], представляет собой соединенные в цепочки (посредством мостиковых атомов кислорода O_M) тетраэдры $[\text{PO}_4]$, в которых ионы щелочного металла связаны с не мостиковыми (концевыми O_K) атомами кислорода.

В структурном фрагменте



имеются наряду с O_M и O_K атомы кислорода, связанные с атомами фосфора двойной связью. По этой причине применение для моделирования данных объектов методов молекулярной динамики (МД) и метода Монте-Карло (МК) в реальном пространстве, предполагающих использование универсального потенциала для каждого из типа атомов остается проблематичным.

В данной работе использован комплексный метод моделирования, объединяющий квантовохимические расчеты, решеточную модель, и метод Монте-Карло для решеточной модели. Подробное описание метода дано, например, в работах [7, 8]. При сопоставлении модельных данных с экспериментальными полагалась близость анионных составов в расплаве и стекле.

При расчете методом Монте-Карло использовано два набора энергетических параметров. Один из них, как и в большинстве опубликованных нами работ, например [2], получен расчетом полуэмпирическим квантовохимическим методом РМ-3. Второй же набор, также как это впервые было сделано в работе [9] получен в результате неэмпирических расчетов с базисом STO-3G.

Для изучения выбраны те же составы, определяемые значением $R = [\text{Me}]/[\text{P}]$, что и в экспериментальных работах [2–4].

Анализировался ряд данных, характеризующих анионную структуру. Первое, это состав комплексов и их распределение по размерам (размер характеризуется числом n атомов фосфора в составе комплекса, связанных через мостиковые атомы кислорода). Далее определялось относительное число атомов кислорода и атомов фтора в комплексах с различными значениями n . Анализировалось также распределение атомов кислорода по типам, в зависимости от связей, в которые эти атомы входят: мостиковые атомы кислорода в связях $\text{P}-\text{O}_M-\text{P}$, концевые атомы кислорода в связях $\text{P}-\text{O}_K-\text{Na}$, атомы кислорода с двойной связью $\text{P}=\text{O}$; свободные атомы кислорода в связях $\text{Na}-\text{O}_{\text{св}}-\text{Na}$. Аналогично, для атомов фтора определялось два типа $\text{P}-\text{F}_K$ и $\text{Na}-\text{F}_{\text{св}}$.

До обсуждения закономерностей изменения структурных характеристик в зависимости от состава отметим, что в моделях с полуэмпирическими и неэмпирическими энергетическими параметрами зафиксированы все те же виды фосфат- и фторфосфат анионов, что и в экспериментальных работах [2–4]. Кроме того, дополнительно к натурному эксперименту установлено, что все высокомолекулярные ионы являются цепными, так как их состав практически точно описывается формулой $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$, предложенной в [6]. Так, например, при $R = 1,026$ состав «среднего» высокомолекулярного иона для модели с неэмпирическими параметрами $P_{162}O_{483}(Me+F)_{163}$. Для второй модели при том же R состав «среднего» высокомолекулярного иона $P_{164}O_{487}(Me+F)_{164}$.

Общие закономерности изменения структурных характеристик в зависимости от R также близки для двух моделей. Они сводятся к следующему. В чистом $NaPO_3$ весь объем пронизан непрерывной сеткой мостиковых связей, в которой задействовано $\approx 81\%$ атомов кислорода. Распределение же по комплексам малого размера ($n < 50$) примерно равномерное. Добавление в расплав NaF приводит к его деполимеризации. Об этом свидетельствует изменение отношения числа мостиковых атомов кислорода к числу концевых атомов от 1 до 0,42 в интервале $R = 1 \div 1,43$.

С ростом содержания NaF происходит последовательное разделение комплексов на более мелкие части. Этот процесс проиллюстрирован данными, приведенными на рисунках 1–4. Как видно из рис. 1а, число наиболее простых комплексов с $n = 1 \div 4$ увеличивается во всем интервале изученных значений R от 1 до 1,43. Начиная с $n = 5$ при некотором R достигается наибольшее число комплексов данного размера, а далее происходит уменьшение их относительного числа (рис. 1а,б). Относительное число комплексов с $n > 20$ убывает во всем указанном интервале R , как следует из рис. 1в.

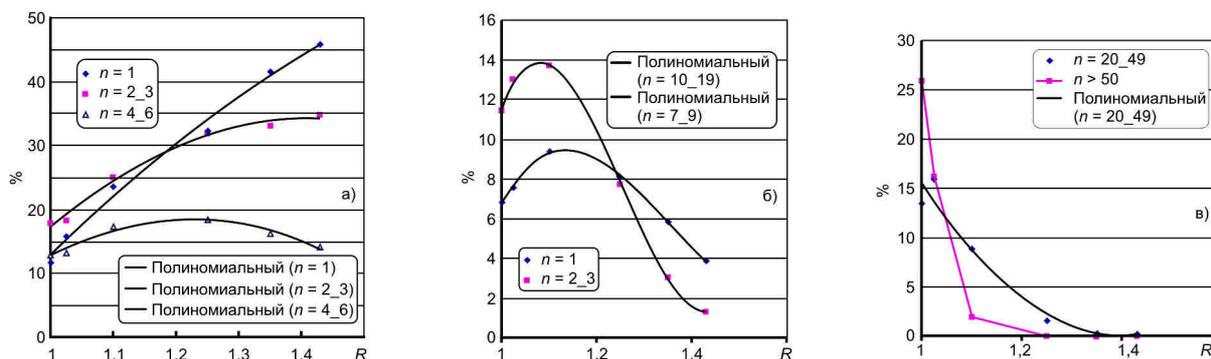


Рис. 1. Распределение по размерам комплексов для системы $NaPO_3 - NaF$, неэмпирический расчет с базисом STO-3G

Рис. 2 показывает, что этот результат одинаково следует, как из анализа распределения по размерам комплексов, так и по распределению атомов кислорода и атомов фтора по этим комплексам.

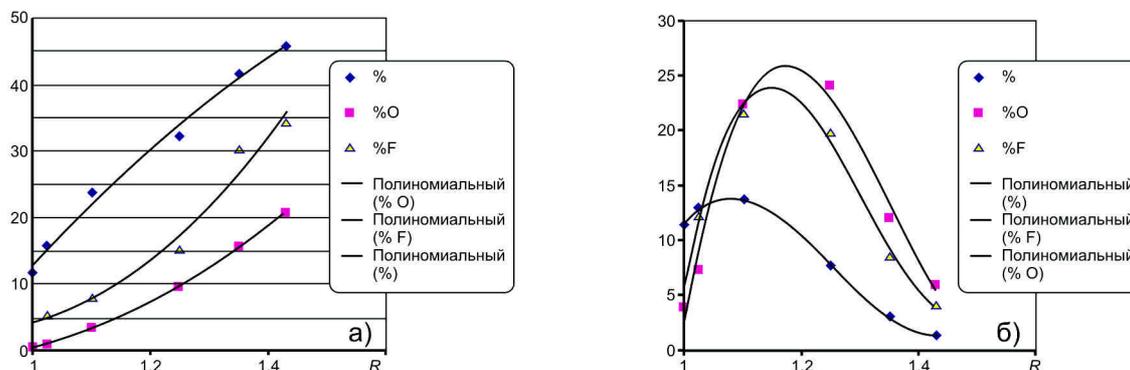


Рис. 2. Изменение относительного числа комплексов и относительного числа атомов кислорода и фтора в них: а) элементарных комплексов с одним атомом фосфора; б) комплексов с $n = 10 \div 19$ в модели, основанной на неэмпирическом расчете с базисом STO-3G

Рис. 3 иллюстрирует соответствие структурных данных, полученных в двух моделях с различными энергетическими параметрами.

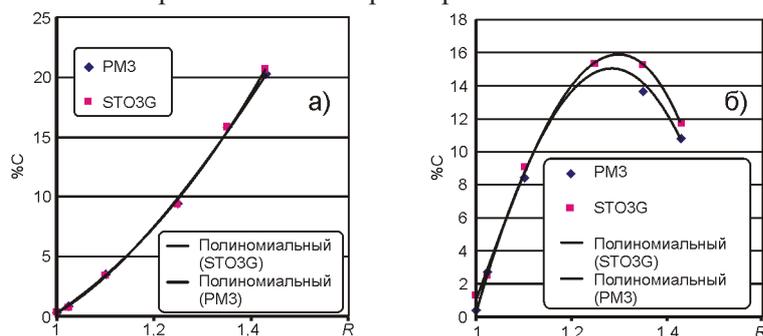


Рис. 3. Относительное число атомов кислорода в комплексе с: а) $n = 1$ и б) $n = 7$ в моделях с наборами энергий, полученных полумпирическим методом PM-3 и неэмпирическим расчетом с базисом STO-3G

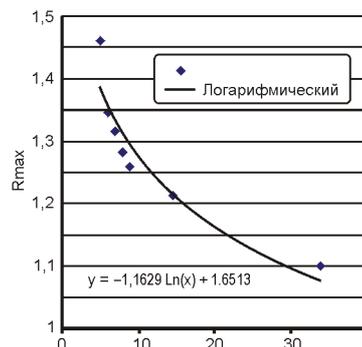
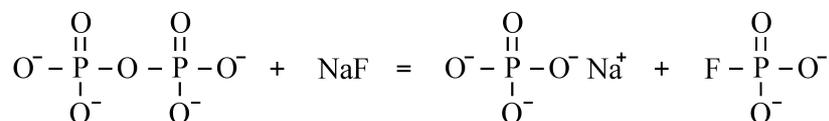


Рис. 4. Зависимость R_{\max} от размера комплекса

Как уже отмечалось, для комплексов, начиная с $n = 5$ имеется некоторое значение R (далее оно обозначено R_{\max}) при котором в состав комплексов с данным n входит максимальный процент общего числа атомов кислорода. Зависимость $R_{\max}(n)$ представлена на рис. 4.

Экспериментальные точки на этом графике с близкой точностью могут быть интерполированы либо степенной зависимостью $y = 1.7167 \cdot x^{-0.13}$, либо логарифмической, приведенной на рис. 4. Обе эти функции свидетельствуют о быстрой убыли R_{\max} с ростом n , что подтверждает правильность предложенного механизма деполимеризации как последовательного деления крупных комплексов на более мелкие.

По данным [2–4] деполимеризация NaPO_3 при добавлении NaF идет по схеме



При этом должно образовываться одинаковое количество фосфат и фторфосфат анионов. Однако, по экспериментальным данным, полученным в этих же работах, количество низкомолекулярных фосфат анионов больше, чем фторфосфат анионов.

В проведенном нами модельном эксперименте получены следующие данные по низкомолекулярным анионам. При малом содержании NaF из четырех возможных ионов с одним атомом P в системе фиксируется лишь ионы PO_4^{3-} . При увеличении добавки NaF , при некотором его пороговом содержании появляются ионы PO_3F^{2-} . При дальнейшем увеличении NaF в составе число этих ионов растет и при $R \approx 1,43$ число ионов PO_4^{3-} и PO_3F^{2-} практически сравнивается. Ионы типа PO_2F^{2-} и POF_3 образуются достаточно редко. Если не учитывать наличие этих ионов в системе и считать, что имеются элементарные ионы только первых двух типов, то по соотношению среднего числа атомов кислорода и фтора O/F, которое определяется при моделировании методом Монте-Карло, можно рассчитать процент элементарных комплексов, содержащих атом фтора. Действительно, если принять, что в модели имеется m комплексов PO_4^{3-} и ℓ комплексов PO_3F^{2-} , то число атомов кислорода в составе элементарных комплексов будет равно $4m+3\ell$, а число атомов фтора ℓ . Тогда

$$\frac{\text{O}}{\text{F}} = 4 \frac{m}{\ell} + 3 \text{ и } \frac{m}{\ell} = \left(\frac{\text{O}}{\text{F}} - 3 \right) \cdot \frac{1}{4}. \quad (1)$$

Рассчитанные таким образом значения относительного числа элементарных комплексов со фтором в зависимости от R приведены на рис. 5.

В числе комплексов с двумя атомами фосфора преобладают комплексы состава $P_2O_7^{4-}$ и $P_2O_6^{3-}F$. Число комплексов второго типа увеличивается с ростом содержания NaF. Комплексы с большим содержанием атомов фтора типа $P_2O_5F_2^{2-}$ и $P_2O_4F_3^-$ образуются в небольших количествах лишь при $R \geq 1,35$. Формула (1) может быть обобщена для нахождения относительного числа комплексов $P_nO_{3n+1}F^{(n+2)-}$ и $P_nO_{3n}F^{(n+1)-}$. Она имеет вид

$$\frac{m}{\ell} = \left(\frac{O}{F} - 3n \right) \cdot \frac{1}{3n+1}. \quad (2)$$

Для $n = 2$ получены результаты, которые обобщены на рис. 6.

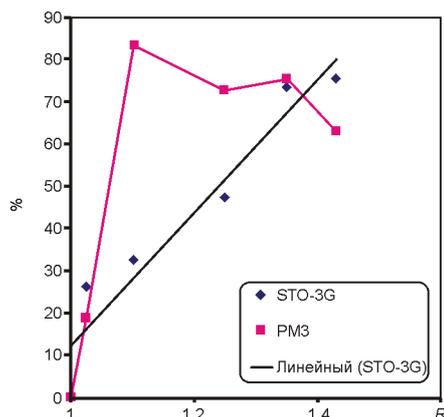


Рис. 5. Зависимость относительного числа элементарных комплексов с одним атомом фтора от R

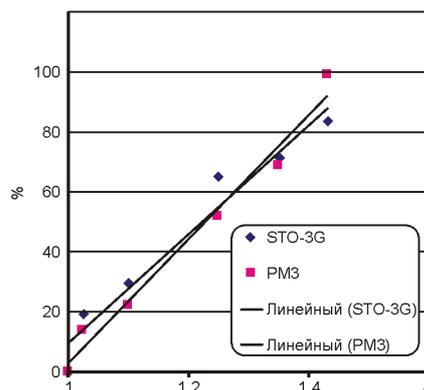


Рис. 6. Зависимость относительного числа комплексов с двумя атомами фосфора, содержащими фтор, от R

Как видно в обеих моделях получены линейные зависимости с близкими параметрами.

Для $n = 3$ также получен линейный рост фторсодержащих ионов в зависимости от R.

Для $n = 4$ уже при $R = 1,35$ все комплексы содержат атомы фтора, а для $n = \pm 5$ это происходит уже с $R = 1,25$.

Таким образом, полученные нами результаты по данному факту согласуются с натурным экспериментом. Однако, если в работе [3] для объяснения неравенства числа низкомолекулярных фосфат и фторфосфат ионов привлекаются дополнительные механизмы деполимеризации остаточной водой и Na_2O , образующимся при взаимодействии LiF и H_2O , то в нашей модели этот результат не требует привлечения каких-либо дополнительных механизмов. Как видно из приведенных данных причина в том, что различен средний размер фосфат и фторфосфат ионов и он зависит от R.

Заключение

Построена молекулярно-статистическая модель, воспроизводящая экспериментально установленный анионный состав фторфосфатных расплавов на основе метафосфата натрия.

Дополнительно к натурному эксперименту установлено распределение по размерам комплексов с $n > 8$ и показано, что эти комплексы являются цепными.

Показано, что изменение анионного состава, связанное с ростом содержания NaF сводится к цепочке последовательных делений анионов на части.

Дана одна из возможных интерпретаций неравенства числа низкомолекулярных фосфат и фторфосфат ионов.

Литература

1. Соколов, И.А. Влияние природы щелочного катиона на электрическую проводимость стеклообразного $MePO_3$ ($Me = Li, Na, K$) /И.А. Соколов, Ю.П. Тарлаков, Н.Ю. Устинов и др. // ФХС. – 2003. – Т. 29, № 3. – С. 428–433.

2. Соколов, И.А. Влияние иона фтора на электрические свойства и структуру стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ / И.А. Соколов, В.Н. Нараев, А.А. Пронкин // ФХС. – 2000. – Т. 20, № 6. – С. 853–860.
3. Юмашев, Н.И. Строение анионной составляющей фторфосфатных стекол на основе метафосфата лития / Н.И. Юмашев, А.А. Пронкин, Л.В. Юмашев // ФХС. – 1995. – Т. 21, № 3. – С. 279–283.
4. Юмашев Н.И. Строение анионной составляющей стеклообразных фторсодержащих фосфатов лития и натрия по данным ^{31}P – ^{31}P двумерной гомоядерной корреляционной спектроскопии ЯМР их водных растворов / Н.И. Юмашев, И.С. Подкорытов, А.А. Пронкин, Л.В. Юмашев // ФХС. – 1996. – Т. 22, № 5. – С. 603–608.
5. Лазарев, А.Н. Колебательные спектры силикатов / А.Н. Лазарев. – Л.: Наука, 1968. – 347 с.
6. Ван Везер. Фосфор и его соединения / В. Везер. – М.:ИЛ, 1962. – 687с.
7. Воронцов, Б.С. Исследование методом МПДП структуры ближнего порядка и межатомного взаимодействия в стеклах на основе P_2O_5 с модифицирующими добавками / Б.С. Воронцов // ФХС. – 1993. – Т. 19, № 3. – С. 403–409.
8. Воронцов, Б.С. Влияние добавок P_2O_5 на структурные характеристики расплавов $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ по данным модельного эксперимента / Б.С. Воронцов, О.И. Бухтояров, И.А. Бабина // Расплавы. – 2007. – № 5. – С. 71–77.
9. Бухтояров, О.И. Структура фторфосфатных расплавов на основе метафосфата лития по данным модельного эксперимента / О.И. Бухтояров, Б.С. Воронцов, И.А. Бабина // Вестник Курганского госуниверситета. – 2006. – №4(08). – С. 99–101.

Поступила в редакцию 28 апреля 2008 г.

ANIONIC STRUCTURE OF THE FLUOROPHOSPHATES LIQUID MELTS ON THE SODIUM METAPHOSPHATE BASE BY MEANS OF MONTE-CARLO METHOD CALCULATION

The authors provide the results of the NaPO_3-NaF liquid melts structure drawn with the help of the molecular-statistical calculation based on the Monte-Carlo method. They show the precision of two models based on the semiempirical and *ab initio* quantum-chemical methods. The authors provide the comparison of the experimental observation and the calculated data.

Keywords: anionic structure, continues random network, quasi-tetrahedral PO_4 unit, liquid melts, molecular-statistical calculation.

Bukhtoyarov Oleg Ivanovich – Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Rector, Physical and Organic Chemistry Department, Kurgan State University.

Бухтояров Олег Иванович – доктор химических наук, профессор, ректор, кафедра физической и органической химии, Курганский государственный университет.

e-mail: buhtoyarov@kgsu.ru, rector@kgsu.ru

Vorontsov Boris Sergeevich – Dr.Sc. (Engineering), Professor, Head of the Department, General Physics Department, Kurgan State University.

Воронцов Борис Сергеевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, кафедра общей физики, Курганский государственный университет.

e-mail: fizika@kgsu.ru, marina-kgu@rambler.ru

Babina Inga Aleksandrovna – assistant professor, Physical Department, South Ural State University Branch in the town of Satka.

Бабина Инга Александровна – доцент, кафедра физики, филиал Южно-Уральского государственного университета в г. Сатке.

e-mail: sfurgu@yandex.ru

МЕТОДИКА РАСЧЕТА КОНСТАНТ УПРУГОСТИ НАКЛОННОГО СМЕКТИКА

А.В. Емельяненко

Приводится универсальная методика расчета констант упругости и шага спирали наклонного смектика методами равновесной статистической физики исходя из геометрических представлений о форме молекул и симметрии межмолекулярных взаимодействий.

Ключевые слова: наклонный смектик, константы упругости, шаг спирали.

Введение

Жидкие кристаллы – это материалы, обладающие электрооптическими свойствами кристаллов, но при этом вязко-упругими свойствами жидкостей. Это позволяет использовать их во многих приложениях, в частности, в дисплейной технике. На рис. 1 приведены несколько жидкокристаллических фаз. В современных дисплеях используются жидкие кристаллы, находящиеся в нематической фазе (рис. 1 (а)). В этой фазе молекулы жидкого кристалла обладают ориентационным порядком, но трансляционный порядок (по положению центров масс молекул) отсутствует. В современных разработках предполагается использование наклонных смектиков (рис. 1 (с)), которые обладают гораздо более высоким быстродействием и более низким энергопотреблением, поскольку при переориентации во внешнем поле они испытывают наиболее легкий тип деформации: продольный изгиб и кручение при движении молекул по конусу. Во многих приложениях требуется рассчитать упругие свойства смектических материалов [1].

Рассмотрим наклонную смектическую структуру, обладающую идеальным смектическим порядком (т.е. центры масс всех молекул расположены строго в определенных смектических слоях). В то же время, мы не будем предполагать, что нематический порядок в смектических слоях идеален. Внутреннюю энергию системы, приходящуюся на один смектический слой i в расчете на единицу его поверхности можно записать в следующем виде [2, 3]:

$$E_i = \frac{1}{2} \rho^2 \iiint \iiint f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{r}_1 d^2 \mathbf{a}_2 d^2 \mathbf{r}_2, \quad (1)$$

где ρ – поверхностная плотность молекул в смектическом слое, $U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$ – эффективное взаимодействие между молекулами 1 и 2, ориентация длинных осей которых представлена единичными векторами \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 соответственно, и положения центров масс которых в плоскости смектических слоев задается векторами \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 , соответственно. Вектор $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ есть проекция межмолекулярного вектора на плоскость смектического слоя. Полная внутренняя энергия системы, приходящаяся на один смектический слой, предполагает, что молекулы 1 и 2 могут принадлежать как одному, так и соседним слоям. Директор нематического порядка может изменяться как от слоя к слою, так и в пределах одного слоя, так что в системе допускается присутствие всех трех типов деформаций: кручения, продольного изгиба и поперечного изгиба, поэтому единичные векторы \mathbf{n}_1 и \mathbf{n}_2 определяют направления нематического директора в точках 1 и 2, соответственно. Единичные векторы \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 определяют направления принципиальной вытянутости молекул. Функции распределения длинных осей молекул по ориентациям $f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1)$ и $f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2)$ подразумеваются не зависящими от положения молекул, а распределение $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ молекул 1 и 2 по их взаимному расположению предполагается не зависящим от их ориентаций. Разумно предположить, что корреляционная функция $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ зависит только от проекции межмолекулярного вектора на плоскость смектического слоя \mathbf{r}_{12} . Интеграл по положению второй молекулы \mathbf{r}_2 в формуле (1) (которое для простоты может отсчитываться от положения первой молекулы, т.е. $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_{12}$) разделяется на угловую и радиальную части: $d^2 \mathbf{r}_{12} = r_{12} dr_{12} d\mathbf{u}_{12}$, где \mathbf{u}_{12} – единичный вектор вдоль

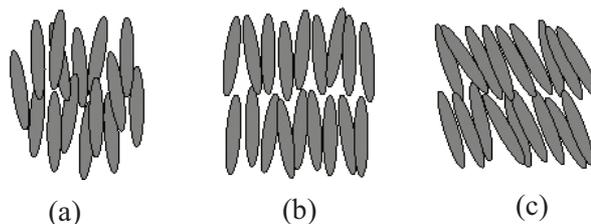


Рис. 1. Жидкокристаллические фазы: нематик (а); смектик-А (b); смектик-С (с)

направления, соединяющего центры масс молекул. В последующих разделах интеграл, представленный в формуле (1), будет рассмотрен отдельным образом для точек 1 и 2, принадлежащих одному и тому же смектическому слою, и для точек, принадлежащих соседним слоям, и мы пренебрежем взаимодействием молекул, находящихся в более далеких слоях.

Аппроксимация внутренней энергии отдельного смектического слоя

Поскольку эффективный потенциал взаимодействия $U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$ резко убывает с увеличением расстояния r_{12} между молекулами, находящимися в одном смектическом слое, то слабо меняющаяся с расстоянием корреляционная функция $g(r_{12})$ может быть вынесена из-под знака интеграла r_{12} в рамках метода перевала [4]:

$$\int_0^{\infty} g(r_{12}) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) r_{12} dr_{12} \approx g(\xi_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12})) \int_0^{\infty} U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) r_{12} dr_{12}, \quad (2)$$

где ξ_{12} – минимальное расстояние между молекулами для данной конкретной ориентации молекул и межмолекулярного вектора. Поскольку ориентационные функции распределения $f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1)$ и $f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2)$ более резко убывают при отклонении ориентации молекул от наиболее вероятных направлений, чем корреляционная функция распределения, а также, поскольку деформация нематического директора в пределах одного и того же смектического слоя ощутима только на больших расстояниях по сравнению с размером молекулы, то корреляционная функция $g(r_{12})$ может также быть вынесена и из-под знака интеграла по ориентациям молекул в формуле (1):

$$\begin{aligned} & \int \int d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 g(\xi_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12})) \int_0^{\infty} f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) r_{12} dr_{12} \approx \\ & \approx g(\xi_{12}(\mathbf{a}_1 \parallel \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12})) \int \int d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 \int_0^{\infty} f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) r_{12} dr_{12}. \end{aligned} \quad (3)$$

Аппроксимируем эффективный потенциал $U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$ в формуле (3) ортонормированной системой сферических инвариантов $T_{\ell L \lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2)$ [5, 6]:

$$U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) = - \sum_{\ell, L, \lambda} J_{\ell L \lambda}(r_{12}) T_{\ell L \lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2). \quad (4)$$

Подставляя выражение (4) в формулу (3), используя свойство сферических инвариантов и принимая во внимание формулу (1), получаем следующее выражение для внутренней энергии отдельного смектического слоя:

$$E_{ii} \approx -\frac{1}{2} \rho^2 \int d \mathbf{u}_{12} g(\xi_{12}(\mathbf{a}_1 \parallel \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12})) \sum_{\ell, L, \lambda} S_{\ell} S_{\lambda} \int_0^{\infty} [J_{\ell L \lambda}(r_{12})] T_{\ell L \lambda}(\mathbf{n}(\mathbf{r}_1), \mathbf{u}_{12}, \mathbf{n}(\mathbf{r}_2)) r_{12} dr_{12}, \quad (5)$$

где S_{ℓ} – параметры нематического порядка [1–3]:

$$S_{\ell} \equiv \int f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) P_{\ell}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) d^2 \mathbf{a}, \quad (6)$$

где функция P_{ℓ} есть ℓ -тый полином Лежандра. Производя также интегрирование по вектору \mathbf{u}_{12} в формуле (5), еще раз пользуясь свойством сферических инвариантов, и учитывая, что в случае идеального смектического порядка

$$\sigma_L \equiv \rho \int_{\mathbf{a}_1 \parallel \mathbf{a}_2} g(\xi_{12}(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{k})) P_L(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{k}) d \mathbf{u}_{12} = \sigma_0 P_L(0), \quad (7)$$

где σ_0 – число ближайших соседей у произвольной молекулы в смектическом слое (около шести), вектор \mathbf{k} есть нормаль к плоскости смектического слоя, и где интегрирование по вектору \mathbf{u}_{12} фактически соответствует интегрированию по одному углу, который описывает ориентацию межмолекулярного вектора в плоскости смектического слоя, получаем:

$$E_{ii} \approx -\frac{1}{2} \rho \sum_{\ell, L, \lambda} S_{\ell} \sigma_L S_{\lambda} \int_0^{\infty} J_{\ell L \lambda}(r_{12}) T_{\ell L \lambda}(\mathbf{n}(\mathbf{r}_1), \mathbf{k}, \mathbf{n}(\mathbf{r}_2)) r_{12} dr_{12}. \quad (8)$$

Выражение (8) представляет собой внутреннюю энергию отдельного смектического слоя. В частности, она определяет наклон молекул в смектическом слое, а также упругость смектического слоя по отношению к деформации поперечного изгиба.

Аппроксимация взаимодействия соседних смектических слоев

При рассмотрении взаимодействия молекул, находящихся в соседних смектических слоях, мы можем наоборот воспользоваться предположением о том, эффективное взаимодействие гораздо меньше меняется при изменении межмолекулярного r_{12} , чем корреляционная функция $g(r_{12})$ и ориентационные функции распределения $f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1)$ и $f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2)$. Действительно, корреляционная функция $g(r_{12})$ имеет резкий максимум для такого расположения молекул, при котором их хвосты в соседних слоях соприкасаются. Ориентационные же функции распределения $f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1)$ и $f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2)$ имеют резкие, когда каждая из осей строго смотрит вдоль своего директора. Тогда в рамках метода перевала эффективное взаимодействие может быть вынесено за знаки всех интегралов в формуле (1):

$$\rho \iiint f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2) g(r_{12}) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 d^2 \mathbf{r}_{12} \approx U_{12}^{ef}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \xi_{12}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{k})) \int \rho g(r_{12}) d^2 \mathbf{r}_{12}, \quad (9)$$

где направление вектора ξ_{12} определяется максимумом корреляционной функции $g(r_{12})$. По аналогии с формулой (4), запишем аппроксимацию эффективного взаимодействия молекул в соседних смектических слоях сферическими инвариантами:

$$U_{12}^{ef}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \xi_{12}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{k})) = - \sum_{\ell, L, \lambda} J_{\ell L \lambda}^* T_{\ell L \lambda}(\mathbf{n}_1, \mathbf{k}, \mathbf{n}_2). \quad (10)$$

Заметим, что интеграл во второй строке формулы (9) равен просто единице, поскольку вторая молекула с достоверностью должна занимать какое-то место в слое над первой молекулой. Принимая это во внимание и подставляя выражения (9) и (10) в формулу (1), получаем для энергии взаимодействия двух соседних смектических слоев:

$$E_{i, i \pm 1} \approx -\frac{1}{2} \rho \sum_{\ell, L, \lambda} J_{\ell L \lambda}^* \{ T_{\ell L \lambda}(\mathbf{n}_{i-1}, \mathbf{k}, \mathbf{n}_i) + T_{\ell L \lambda}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) \}. \quad (11)$$

Выражение (11) представляет собой энергию взаимодействия соседних смектических слоев. В частности, она определяет упругость смектического слоя по отношению к деформациям кручения и продольного изгиба.

Деформация поперечного изгиба K_{11}

Соппротивление деформации поперечного изгиба в смектическом состоянии определяется, в основном, взаимодействиями молекул внутри смектических слоев. Выражение (8) для внутренней энергии отдельного смектического слоя, в частности, описывает сопротивление смектика поперечному изгибу. Запишем выражение для градиентного разложения нематического директора $\mathbf{n}(r_2)$ в точке 2 (обе точки 1 и 2 расположены в одном и том же смектическом слое), подразумевающая деформацию нематического директора в смектическом слое малой:

$$\mathbf{n}(r_2) = \mathbf{n}(r_1) + (r_{12} \cdot \nabla) \mathbf{n}(r_1) + \frac{1}{2} (r_{12} \cdot \nabla)^2 \mathbf{n}(r_1) + \dots \quad (12)$$

Учитывая, что вектор r_{12} параллелен вектору деформации поперечного изгиба, можем исключить ориентацию вектора r_{12} из формулы (12):

$$\mathbf{n}(r_2) = \mathbf{n}(r_1) + r_{12} \nabla_{r_{12}} \mathbf{n}(r_1) + \frac{1}{2} r_{12}^2 \nabla_{r_{12}}^2 \mathbf{n}(r_1) + \dots \quad (13)$$

Подставляя формулу (13) в формулу (7) и пренебрегая поверхностными слагаемыми, а также деформациями кручения и продольного изгиба (определяемыми взаимодействиями молекул в соседних смектических слоях), получаем в духе работ [2, 3] следующую энергию деформации в расчете на одну молекулу системы:

$$\Delta F_{i,i} = \frac{1}{2} K_{11} (\text{div } \mathbf{n})^2, \quad (14)$$

где константа упругости поперечного изгиба может быть записана в следующем виде:

$$K_{11} = \frac{1}{2} \sigma_0 S_2^2 \int_0^\infty J_{202}(r_{12}) r_{12}^3 dr_{12}. \quad (15)$$

На рис. 2 представлена конфигурация двух молекул, в которой межмолекулярный вектор r_{12} лежит в одной плоскости ZY с главными молекулярными осями \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 и направлен вдоль оси Y . В такой конфигурации деформация поперечного изгиба полностью описывается двумя углами α_1 и α_2 , а ориентации векторов \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , и \mathbf{u}_{12} могут быть выражены следующим образом:

$$\mathbf{u}_{12} = \{0, 1, 0\}, \mathbf{a}_1 = \{0, -\sin \alpha_1, \cos \alpha_1\}, \mathbf{a}_2 = \{0, \sin \alpha_2, \cos \alpha_2\}. \quad (16)$$

Будем для простоты считать $\alpha_1 = \alpha_2 \equiv \alpha/2$. Тогда из формул (4), (7), (14), (15) легко получить:

$$K_{11} \approx \frac{1}{2} \sigma_0 S_2^2 \int_0^\infty J_{202}(r_{12}) r_{12}^3 dr_{12} \approx \frac{1}{4} \sigma_0 S_2^2 \int_0^\infty \frac{\partial^2 U_{12}^{ef}(r_{12}, \alpha)}{\partial \alpha^2} \Big|_{\alpha=0} r_{12}^3 dr_{12}. \quad (17)$$

Тем самым, оценивая потенциал для двух реальных молекул в положении бок-о-бок, вычисляя вторую производную от него по углу α и интегрируя эту производную по расстоянию между молекулами согласно формуле (17), можно оценить константу упругости поперечного изгиба для всего смектического материала.

Деформации кручения и продольного изгиба (K_{22} и K_{33}) и спонтанное закручивание k_2

Сопrotивление деформациям кручения и продольного изгиба в смектическом состоянии определяется взаимодействием соседних смектических слоев. Формула (11) описывает энергию упругости синклинного смектического состояния по отношению к этим типам деформаций. Запишем градиентное разложение для директора нематического порядка, подразумевая, что изменение директора от слоя к слою мало:

$$\mathbf{n}_{i+1} = \mathbf{n}_i + h (\mathbf{k} \cdot \nabla) \mathbf{n}_i + \frac{1}{2} h^2 (\mathbf{k} \cdot \nabla)^2 \mathbf{n}_i + \dots \quad (18)$$

Используя формулу (18) и пренебрегая поверхностными слагаемыми и деформацией поперечного изгиба (определяемой взаимодействиями молекул внутри одного смектического слоя), получаем следующие выражения для приращений $\Delta T_{\ell\lambda}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) \equiv T_{\ell\lambda}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) - T_{\ell\lambda}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_i)$:

$$\begin{aligned} \Delta T_{000}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) &= 0, \\ \Delta T_{202}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) &= -\frac{3}{2} h^2 \left\{ (\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2 + [\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n}]^2 \right\}, \\ \Delta T_{220}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) &= \Delta T_{022}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) = 0, \\ \Delta T_{212}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) &= -h (\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n}), \\ \Delta T_{222}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) &= -\frac{3}{2} h^2 \left\{ -(\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} [\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n}]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (19)$$

Тем самым, из формулы (11) можно извлечь следующую энергию деформации в расчете на одну молекулу системы:

$$\Delta F_{i-1,i} + \Delta F_{i,i+1} = \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n}]^2 + k_2 (\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n}), \quad (20)$$

где константы упругости кручения и продольного изгиба, а также псевдоскаляр спонтанного кручения могут быть записаны в следующем виде:

$$K_{22} \approx 3h^2 (J_{202}^* - J_{222}^*), K_{33} \approx 3h^2 (J_{202}^* + \frac{1}{2} J_{222}^*), k_2 \approx h J_{212}^*, \quad (21)$$

где коэффициенты $J_{\ell\lambda}^*$ есть коэффициенты аппроксимации потенциала взаимодействия молекул в соседних смектических слоях [см. формулу (9)]. Предположим, что директор нематического порядка \mathbf{n}_i испытывает небольшое азимутальное вращение $\Delta\varphi$ от слоя к слою. Принимая во внимание формулу (19) и рассматривая только слагаемые, зависящие от $\Delta\varphi$, можем переписать выражение (20) в следующем виде:

$$\Delta F_{i-1,i} + \Delta F_{i,i+1} = -\frac{1}{2h^2} K_{22} \sin^4 \theta \cos^2 \Delta\varphi - \frac{1}{2h^2} K_{33} \sin^2(2\theta) \cos \Delta\varphi - \frac{1}{h} k_2 \sin^2 \theta \sin \Delta\varphi. \quad (22)$$

Формула (22) дает принципиальную возможность оценить коэффициенты K_{22} , K_{33} и спонтанное закручивание k_2 для реальных молекул жидкого кристалла следующим образом. Допустим, что мы узнали геометрию молекул и можем рассчитать потенциал их взаимодействия. Тогда, расположив молекулы, как показано на рис. 3, мы можем построить зависимость реального потенциала

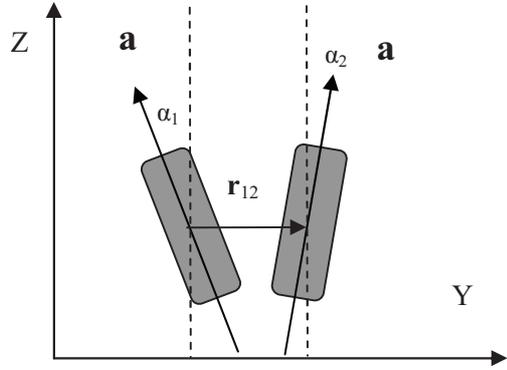


Рис. 2. Две взаимодействующие молекулы в смектическом слое с длинными осями, лежащими в одной плоскости.

от азимутальной разницы $\Delta\varphi$ и аппроксимировать полученную зависимость формулой (21), откуда автоматически получаем коэффициенты K_{22} , K_{33} и спонтанное закручивание k_2 . Равновесный угол геликоидального вращения $\Delta\varphi$ может быть получен минимизацией свободной энергии (21):

$$\Delta\varphi \approx hk_2 / (K_{22} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta), \quad (23)$$

а шаг спирали (число смектических слоев в одном периоде) равен $2\pi/\Delta\varphi$.

Заключение

В рамках молекулярно-статистического подхода были получены выражения констант упругости поперечного изгиба, кручения и продольного изгиба (K_{11} , K_{22} , и K_{33}) и выражение для шага спирали для наклонной смектической фазы. Предложен метод оценки всех перечисленных параметров эффективного взаимодействия для реальных веществ на основе оценки взаимодействия пары молекул в выбранных конфигурациях. Предварительно геометрия молекул может быть рассчитана стандартными квантово-химическими методами (например, в программе PC GAMESS, разработанной профессором МГУ А.А. Грановским). Данные о взаимодействиях атомных групп, участвующих в молекулярном строении, могут быть взяты из таблиц.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-03-90009 и гранта Миннауки МК-2004.2008.2.

Литература

1. Де Жен П. Физика жидких кристаллов / П. Де Жен. – М.: Мир, 1977. – 400 С.
2. Emelyanenko, A.V. Molecular theory of helical sense inversions in chiral nematic liquid crystals / A.V. Emelyanenko, M.A. Osipov, D.A. Dunmur // *Physical Review E*. – 2000. – V. 62, № 2. – P. 2340–2352.
3. Emelyanenko, A.V. Analytical description for the chiral nematic state in terms of molecular parameters / A.V. Emelyanenko // *Phys. Rev. E*. – 2003. – V. 67, № 3. – P. 031704-1–031704-25.
4. Emelyanenko, A.V. Influence of dimerization on the nematic-isotropic phase transition in strongly polar liquid crystals / A.V. Emelyanenko, M.A. Osipov // *Liquid Crystals*. – 1999. – V. 26, № 2. – P. 187–199.
5. Blum, L. Invariant expansion for two-body correlations: thermodynamic functions, scattering, and the Ornstein-Zernike equation / L. Blum, A.J. Torruella // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 56, № 1. – P. 303–310.
6. Van Der Meer, B.W. A molecular-statistical theory of the temperature-dependent pitch in cholesteric liquid crystals / B.W. Van Der Meer, G. Vertogen, A.J. Dekker, J.G.J. Ypma // *J. Chem. Phys.* – 1976. – V. 65, № 10. – P. 3935–3943.

Поступила в редакцию 5 июня 2008 г.

METHOD OF CALCULATION OF THE ELASTICITY CONSTANTS FOR TILTED SMECTIC

The unified method of calculation of the elasticity constants and of the helical pitch for tilted smectic in terms of the equilibrium statistical physics based on the geometrical view of the molecular shape and of the intermolecular interaction symmetry is presented.

Keywords: tilted smectic, elasticity constants, helical pitch.

Emelyanenko Alexander Vyacheslavovich – Ph.D. (Physics and Mathematics), Senior Research Associate, Physics Department, Moscow State University.

Емельяненко Александр Вячеславович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, физический факультет, Московский государственный университет.

e-mail: emel@polly.phys.msu.ru

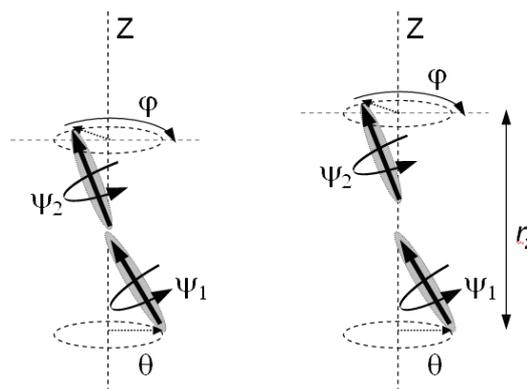


Рис. 3. Взаимное расположение молекул в соседних смектических слоях, используемое для аппроксимации потенциала формулой (22)

ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДА ИЗ НЕМАТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ В СМЕКТИЧЕСКОЕ

А.В. Емельяненко

Развита молекулярно-статистическая теория, описывающая переход из нематической фазы в смектическую, а также единая теория, описывающая переход из изотропной фазы сначала в нематическую, а затем в смектическую или напрямую из изотропной в смектическую. Рассмотрены параметры среднего поля, отвечающие за сами фазовые последовательности и типы фазовых переходов.

Ключевые слова: нематик, смектик, фазовые переходы.

Введение

Первые теории, описывающие переход из нематического состояния в смектическое, были предложены Кобаяши [1–3] и Мак Миланом [4, 5]. В отличие от подхода, рассмотренного в этих теориях, мы не будем раскладывать межмолекулярный потенциал в ряд Фурье по векторам обратной решетки, поскольку он задан в бесконечной области и не является периодическим. Более того, разложение в работах [1–5] обрывается на первом же слагаемом без всяких обоснований. Неудивительно, что получаемые коэффициенты, участвующие затем в уравнениях среднего поля, не имеют физического смысла, а потому не могут быть оценены для реальных молекул. Глобальная проблема при описании перехода из нематического состояния в смектическое – это найти симметричное соответствие между функцией распределения и потенциалом. Например, в теории Майера–Заупе [6, 7], описывающей переход из изотропной фазы в нематическую, это соответствие элементарно находится, поскольку как функция распределения длинных молекулярных осей, так и межмолекулярный потенциал имеют цилиндрическую симметрию относительно директора нематического порядка, поэтому противоречий не возникает. В упомянутых же теориях перехода из нематического состояния в смектическое периодичность, присущая плотности (функции распределения вдоль нормали к смектическим слоям), искусственно навязывается межмолекулярному потенциалу.

В данной работе введем такие функции распределения и параметры смектического порядка, которые имеют симметрию потенциала – цилиндрическую относительно директора нематического порядка. Для этого нам всего лишь понадобится перейти от интегрирования потенциала по объему к интегрированию по сферическим поверхностям с центром в середине молекулы. Мы увидим, что при таком подходе противоречий не возникает, и можно ввести такую аппроксимацию потенциала, коэффициенты в которой будут иметь физический смысл и могут быть оценены для реальных молекул. Также мы убедимся в том, что наклон в смектиках возможен только в случае присутствия в системе хиральности, в противном случае мы всегда будем получать структуры, цилиндрически симметричные относительно директора нематического порядка, а значит, наклона не будет. Эти хиральные слагаемые могут быть ничтожно малыми, но важен сам факт их присутствия, чтобы, скажем, молекулы смектического слоя, и без того попарно имеющие тенденцию к смещению друг относительно друга вдоль директора, выбрали все только одно из двух возможных направлений смещения.

Обобщение теории Майера-Заупе на случай перехода из нематической фазы в смектическую

Рассмотрим систему одноосных молекул, имеющих ориентационную функцию распределения $f(\mathbf{a}\cdot\mathbf{n})$ длинных осей \mathbf{a} относительно директора нематического упорядочения \mathbf{n} . В общем случае будем считать, что имеется неравномерное распределение плотности молекул в системе $\rho(\mathbf{r})$. В частности, в нематической фазе плотность является постоянной величиной $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0$, где ρ_0 – средняя плотность молекул в системе. Для простоты будем считать, что распределение плотности $\rho(\mathbf{r})$ не зависит от ориентационной функции $f(\mathbf{a}\cdot\mathbf{n})$, и посмотрим, нельзя ли в этом простом случае описать переход из нематической фазы смектическую точно таким же образом, как это делается в теории Майера-Заупе [6, 7] для перехода из изотропной фазы в нематическую. Сво-

бодная энергия молекулярной системы, обобщенная на случай неравномерного распределения плотности, может быть записана в следующем виде:

$$F = k_B T \int \int d^3 \mathbf{r} d^2 \mathbf{a} \rho(\mathbf{r}) f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) \ln [\rho(\mathbf{r}) f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})] + \frac{1}{2} \int \int \int \int d^3 \mathbf{r}_1 d^2 \mathbf{a}_1 d^3 \mathbf{r}_2 d^2 \mathbf{a}_2 \rho(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}), \quad (1)$$

где k_B – константа Больцмана, T – температура, и $U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$ – эффективный потенциал взаимодействия двух произвольных молекул, находящихся в точках 1 и 2. Первое слагаемое в формуле (1) представляет собой энтропию, а второе – внутреннюю энергию системы. Ориентационная функция распределения $f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$ в выражении (1) подчиняется условию нормировки

$$\int d^2 \mathbf{a} f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) = 1. \quad (2)$$

Подставляя условия нормировки (2) в формулу (1), можем записать свободную энергию единицы объема системы вблизи точки l в следующем виде:

$$F/V = k_B T \rho(\mathbf{r}_1) \ln \rho(\mathbf{r}_1) + k_B T \rho(\mathbf{r}_1) \int d^2 \mathbf{a} f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) \ln f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) + \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}_1) \int \int \int d^3 \mathbf{r}_{12} d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 \rho(\mathbf{r}_{12}) f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}), \quad (3)$$

где мы стали отсчитывать положение точки 2 относительно точки 1, поскольку подинтегральное выражение не зависит от положения точки 2. Чтобы получить условие нормировки плотности $\rho(\mathbf{r})$ и разделить функции $\rho(\mathbf{r})$ и $f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$ в свободной энергии (3), воспользуемся тем обстоятельством, что при параллельной ориентации взаимодействующих молекул i и j (см. рис. 1), число ближайших соседей j у молекулы i не зависит от ориентации межмолекулярного вектора \mathbf{r}_{12} . Будем считать смещения молекул из положения бок-о-бок малыми по сравнению с длиной молекулы, в противном случае потенциал взаимодействия молекул резко убывает по модулю, и такие конфигурации дают малый вклад в статсумму. Тогда можем записать следующее условие нормировки:

$$\oint_{\mathbf{a}_i \parallel \mathbf{a}_j \parallel \mathbf{n}} d^2 \mathbf{u}_{ij} \rho(\xi_{ij}) = \sigma_0, \quad (4)$$

где ξ_{ij} – межмолекулярный вектор при заданном взаимном расположении молекул i и j с параллельными длинными осями на расстоянии соприкосновения молекул, вектор \mathbf{u}_{ij} – единичный межмолекулярный вектор, а интегрирование проводится по поверхности соприкосновения молекул i и j . Величина σ_0 имеет смысл числа ближайших соседей сбоку у произвольной удлиненной молекулы, которое, в случае плотных систем, примерно равно $2\pi \approx 6$. В качестве элементарного объема, в котором будем вычислять свободную энергию, рассмотрим объем, приходящийся на произвольную молекулу i в точке l и на все ее ближайшее окружение j при параллельной ориентации молекул i и j . Здесь и в последующем изложении будем считать отклонения длинных осей \mathbf{a}_i и \mathbf{a}_j друг относительно друга и относительно директора \mathbf{n} малыми, в противном случае потенциал взаимодействия молекул резко убывает по модулю, и такие конфигурации дают малый вклад в статсумму. Свободная энергия такого элементарного объема получается интегрированием выражения (3) по поверхности соприкосновения молекул i и j вблизи точки 1:

$$\Delta F = k_B T \oint_{\mathbf{a}_i \parallel \mathbf{a}_j \parallel \mathbf{n}} d^2 \mathbf{u}_{ij} \rho(\xi_{ij}) \ln \rho(\xi_{ij}) + k_B T \sigma_0 \int d^2 \mathbf{a} f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) \ln f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) + \frac{1}{2} \sigma_0 \int \int \int d^3 \mathbf{r}_{12} d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 \rho(\mathbf{r}_{12}) f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}), \quad (5)$$

где во втором и третьем слагаемых мы учли условие нормировки (4). Полная свободная энергия получается суммированием одинаковых элементарных свободных энергий (5) по всему объему. Обратимся к подинтегральному выражению в третьем слагаемом формулы (5). Попробуем разделить переменные интегрирования в этом выражении. Из четырех подинтегральных функций $\rho(\mathbf{r}_{12})$, $f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})$, $f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n})$ и $U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$ только эффективный потенциал $U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$ резко убывает

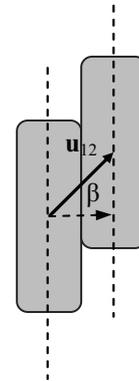


Рис. 1. Скольжение двух молекул ЖК по поверхности друг друга

по модулю с увеличением расстояния r_{12} между молекулами и только функции $f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})$, $f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n})$ и $U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, r_{12})$ резко убывают по модулю с отклонением осей \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 от директора \mathbf{n} . Тем самым, можем два раза воспользоваться методом перевала, поочередно вынося сначала функции $\rho(r_{12})$, $f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})$ и $f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n})$ из-под знака интеграла по r_{12} , заменяя их значениями в точке соприкосновения молекул, а затем – вынося функцию $\rho(r_{12})$ еще и из-под знаков интегралов по \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 и заменяя ее значением при параллельных молекулярных осях:

$$\begin{aligned} & \int \int \int \rho(r_{12}) f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, r_{12}) d^3 r_{12} d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 \\ & \approx \oint_{\mathbf{a}_1 \parallel \mathbf{a}_2 \parallel \mathbf{n}} \rho(\xi_{ij}) \left\{ \int \int f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 \right\} d^2 \mathbf{u}_{12}, \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) \equiv \int_0^{\infty} U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, r_{12}) r_{12}^2 dr_{12}. \quad (7)$$

Подставляя выражение (6) в формулу (5) и минимизируя свободную энергию (5) независимо по ориентационной функции распределения $f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$ и по распределению плотности $\rho(\mathbf{r})$ с учетом условий нормировки (2) и (4), получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) &= \frac{1}{I_f} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \int \rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) \left[f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_2 \right] d^2 \mathbf{u}_{12} \right\}, \\ \rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) &= \frac{1}{I_\rho} \exp \left\{ -\frac{1}{2 k_B T} \int \int f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 \right\}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})$ определяется как плотность на расстоянии соприкосновения двух молекул, длинные оси которых параллельны друг другу и директору \mathbf{n} , а нормировочные интегралы I_f и I_ρ определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} I_f &\equiv \int \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \int \rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) \left[f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_2 \right] d^2 \mathbf{u}_{12} \right\} d^2 \mathbf{a}_1, \\ I_\rho &\equiv \int \exp \left\{ -\frac{1}{2 k_B T} \int \int f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 \right\} d^2 \mathbf{u}_{12}. \end{aligned} \quad (9)$$

Введем нематические параметры порядка степени ℓ согласно общеизвестному правилу:

$$S_\ell \equiv \int f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) P_\ell(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) d^2 \mathbf{a}, \quad (10)$$

где P_ℓ – полиномы Лежандра степени ℓ . Кроме того, введем смектические параметры степени ℓ согласно похожему правилу

$$\sigma_\ell \equiv \int \rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) P_\ell(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) d^2 \mathbf{u}_{12}, \quad (11)$$

где интегрирование проводится по поверхности соприкосновения молекул 1 и 2. Выясним физический смысл вновь введенных параметров смектического порядка на примере параметров σ_2 и σ_4 , которых, как мы увидим, вполне достаточно, чтобы описать переход из нематического состояния в смектическое. Для начала заметим, что в наклонной смектической А фазе, также как и в нематической, распределение межмолекулярного вектора \mathbf{u}_{12} симметрично относительно направления нематического директора \mathbf{n} . Это означает, что все смектические параметры нечетной степени равны нулю. Введем угол β между плоскостью, нормальной к нематическому директору, и межмолекулярным вектором \mathbf{u}_{12} [см. рис. 1], т.е. угол, характеризующий смещение удлинённых молекул из положения бок-о-бок при идеальном нематическом порядке. Тогда $(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) = \sin \beta$, и, согласно определению (11) средний квадрат и среднюю четвертую степень $\sin \beta$ при соприкосновении молекул можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \sin^2 \beta \rangle &= \frac{2}{3} \frac{\sigma_2}{\sigma_0} + \frac{1}{3}, \\ \langle \sin^4 \beta \rangle &= \frac{8}{35} \frac{\sigma_4}{\sigma_0} + \frac{4}{7} \frac{\sigma_2}{\sigma_0} + \frac{1}{5}. \end{aligned} \quad (12)$$

Заметим, что ни вторая, ни четвертая степени $\sin \beta$ не обязаны обращаться в ноль в изотропной и нематической фазах, поскольку в них усредняемые степени знакопостоянны. Также, написанные степени, вообще говоря, не обязаны обращаться в ноль в наклонной смектической фазе, поскольку распределение межмолекулярного вектора \mathbf{u}_{12} относительно нематического директора \mathbf{n} может оставаться симметричным и при ненулевом среднем значении четных степеней $\sin \beta$. Тем самым, сами по себе выражения (12) не могут быть количественными критериями перехода из нематической (или изотропной) фазы в смектическую. Однако в качестве простейшей меры смектического упорядочения можно ввести среднеквадратичное отклонение величины $\sin^2 \beta$ относительно ее среднего значения:

$$\begin{aligned} \text{Disp}(\sin^2 \beta) &\equiv \left\langle \left(\sin^2 \beta - \langle \sin^2 \beta \rangle \right)^2 \right\rangle = \langle \sin^4 \beta \rangle - \langle \sin^2 \beta \rangle^2 = \\ &= \frac{8}{35} \frac{\sigma_4}{\sigma_0} - \frac{4}{9} \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_0} \right)^2 + \frac{8}{63} \frac{\sigma_2}{\sigma_0} + \frac{4}{45}, \end{aligned} \quad (13)$$

которое должно стремиться к нулю при идеальном смектическом упорядочении. Тем самым, если в результате нашей молекулярно-статистической теории мы получим фазовый переход, при котором дисперсия (13) существенно убывает и в дальнейшем стремится к нулю, то это можно интерпретировать как переход из нематической (или изотропной) фазы в смектическую.

Теперь вернемся к самосогласованным уравнениям (8)–(9) для ориентационной функции распределения $f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$ и распределения плотности $\rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})$. Аппроксимируем эффективное взаимодействие $U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12})$ сферическими инвариантами $T_{\ell L \lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2)$ [8]:

$$\hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) = - \sum_{\ell, L, \lambda} J_{\ell L \lambda} T_{\ell L \lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2). \quad (14)$$

Подставляя аппроксимацию (14) в формулы (8) и (9), используя известное свойство сферических инвариантов и определение параметров порядка (10), (11), домножая обе части первого уравнения в формуле (8) на $P_\ell(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})$, а второго – на $P_\ell(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})$, затем интегрируя обе части первого уравнения по всем возможным ориентациям вектора \mathbf{a}_1 и обе части второго уравнения – по всем возможным ориентациям вектора \mathbf{u}_{12} , и, наконец, обозначая за x в первом уравнении скалярное произведение $(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})$, а во втором – скалярное произведение $(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})$, получаем следующие рекуррентные соотношения для параметров порядка:

$$\begin{aligned} S_\ell / S_0 &= I_\ell^{(S)} / I_0^{(S)}, \\ \sigma_\ell / \sigma_0 &= I_\ell^{(\sigma)} / I_0^{(\sigma)}, \end{aligned} \quad (15)$$

где напомним, что $S_0 = 1$ и число ближайших соседей σ_0 являются константами, а интегралы $I_\ell^{(S)}$ и $I_\ell^{(\sigma)}$ определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} I_\ell^{(S)} &\equiv \int_{-1}^1 P_\ell(x) \exp \left\{ \frac{\sigma_0}{k_B T} \left[J_{202} S_2 + J_{220} \frac{\sigma_2}{\sigma_0} + J_{222} S_2 \frac{\sigma_2}{\sigma_0} + J_{242} S_2 \frac{\sigma_4}{\sigma_0} \right] P_2(x) \right\} dx, \\ I_\ell^{(\sigma)} &\equiv \int_{-1}^1 P_\ell(x) \exp \left\{ \frac{1}{2} \frac{\sigma_0}{k_B T} \left[(J_{220} + J_{022} + J_{222} S_2) S_2 P_2(x) + J_{242} S_2^2 P_4(x) \right] \right\} dx, \end{aligned} \quad (16)$$

где сферические инварианты взяты вплоть до четвертой степени по L и вплоть до второй степени по ℓ и λ , полярное упорядочение длинных осей молекул отсутствует (т. е. отсутствуют инварианты с нечетными индексами ℓ и λ), и отсутствует хиральность (т. е. сферическими инвариантами с нечетными индексами L). Система уравнений (15) может быть решена численно, откуда могут быть получены зависимости параметров порядка S_ℓ и σ_ℓ от температуры. Для того чтобы решить численно систему (15), нужно знать аппроксимацию интеграла от эффективного потенциала по расстоянию сферическими инвариантами (14). Заметим, что нескольких выбранных сферических инвариантов, вполне достаточно, чтобы отразить все симметричные особенности взаимодействия молекул, отвечающие за существование изотропной, нематической и смектической А фаз. Напомним, что для описания перехода из изотропной фазы в нематическую вообще достаточно одного слагаемого $J_{202} T_{202}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2) = J_{202} P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)$, описывающего анизотропию усредненного по расстоянию потенциала, т. е. зависимость его от угла между длинными осями молекул \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 . Для того чтобы описать переход из нематической фазы в смектическую, оказывается необходимым

дописать в потенциале слагаемые, явным образом зависящие от межмолекулярного вектора u_{12} . Подставляя рекуррентные соотношения (15), (16) в формулу (5), получаем следующее выражение для элементарной свободной энергии:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{\sigma_0^2} = & \text{const} + \frac{1}{2} J_{202} S_2^2 + \frac{1}{2} (J_{220} + J_{022}) S_2 \frac{\sigma_2}{\sigma_0} + J_{222} S_2^2 \frac{\sigma_2}{\sigma_0} + \\ & + J_{242} S_2^2 \frac{\sigma_4}{\sigma_0} - \frac{k_B T}{\sigma_0} \ln I_0^{(S)} - \frac{k_B T}{\sigma_0} \ln I_0^{(\sigma)}, \end{aligned} \tag{17}$$

в котором присутствуют только параметры порядка из формулы (15) и интегралы из формулы (16). Поскольку численные решения уравнений (15)–(16) подразумевают наличие фазовых переходов первого рода, то формула (17) может быть использована для сравнения свободных энергий в различных состояниях, одновременно удовлетворяющих минимуму свободной энергии (17), т.е. рекуррентным соотношениям (15)–(16).

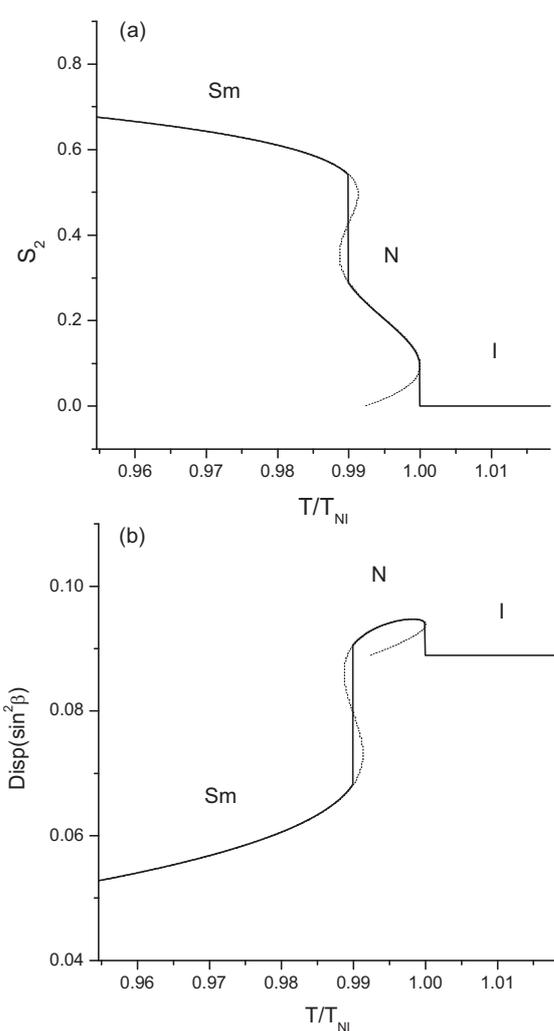


Рис. 2. Нематический порядок (а) и дисперсия межмолекулярных направлений (б) при $J_{220} = J_{022} = 0,9J_{202}$, $J_{222} = -1,1J_{202}$, $J_{242} = -2,8J_{202}$

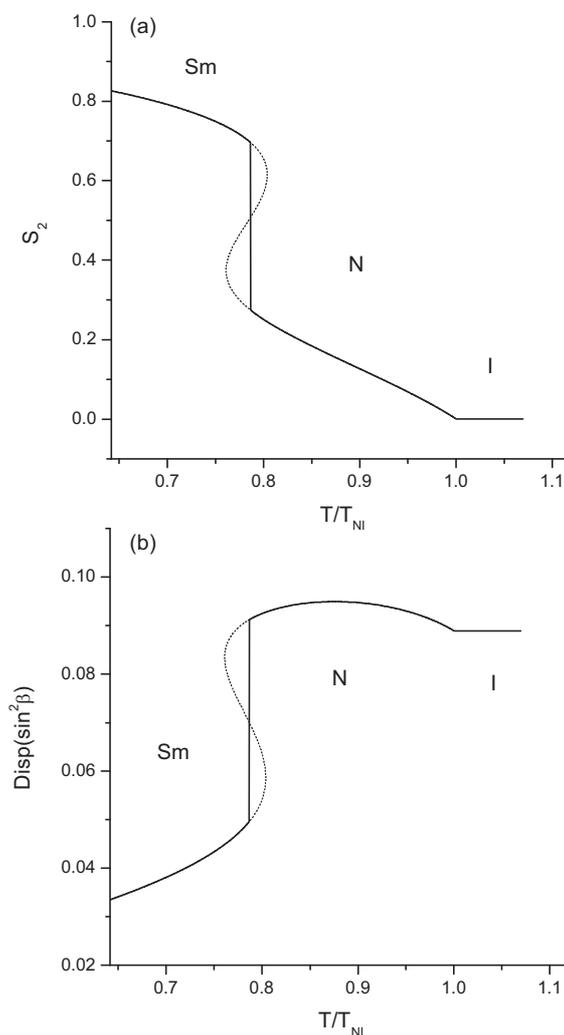


Рис. 3. Нематический порядок (а) и дисперсия межмолекулярных направлений (б) при $J_{220} = J_{022} = 0,9J_{202}$, $J_{222} = -3J_{202}$, $J_{242} = -2J_{202}$

На рис. 2–5 приведены типичные зависимости параметра нематического порядка S_2 и дисперсии квадрата угла β [см. формулу (13)], характеризующей смектический порядок, от температуры, согласно решению уравнений (15)–(16). На рис. 2 показан случай, когда происходит два фазовых перехода первого рода: из изотропной фазы в нематическую и из нематической в смектическую. Большие отрицательные значения коэффициентов J_{222} и J_{242} создают возможность сосуществова-

ния нескольких решений уравнений для параметров порядка (15), часть из которых соответствуют устойчивому равновесию системы (минимум свободной энергии), а часть – неустойчивому (максимум свободной энергии). О наличии смектической фазы при температурах ниже обоих фазовых переходов можно судить по значению $\text{Disp}(\sin^2\beta)$, которое резко падает при переходе из нематической фазы и стремится к нулю при дальнейшем уменьшении температуры, тогда как параметр нематического порядка S_2 стремится к единице. Второй тип поведения параметров порядка приведен на рис. 3, когда переход из изотропной фазы в нематическую становится фазовым переходом второго рода, а переход из нематической фазы в смектическую по-прежнему остается фазовым переходом первого рода. При этом температурный разрыв между этими двумя переходами увеличивается по сравнению со случаем, приведенным на рис. 2. Такое решение реализуется, когда коэффициент J_{222} сильно увеличен по модулю по сравнению со случаем, представленным на рис. 2, а коэффициент J_{242} слегка уменьшен по модулю.

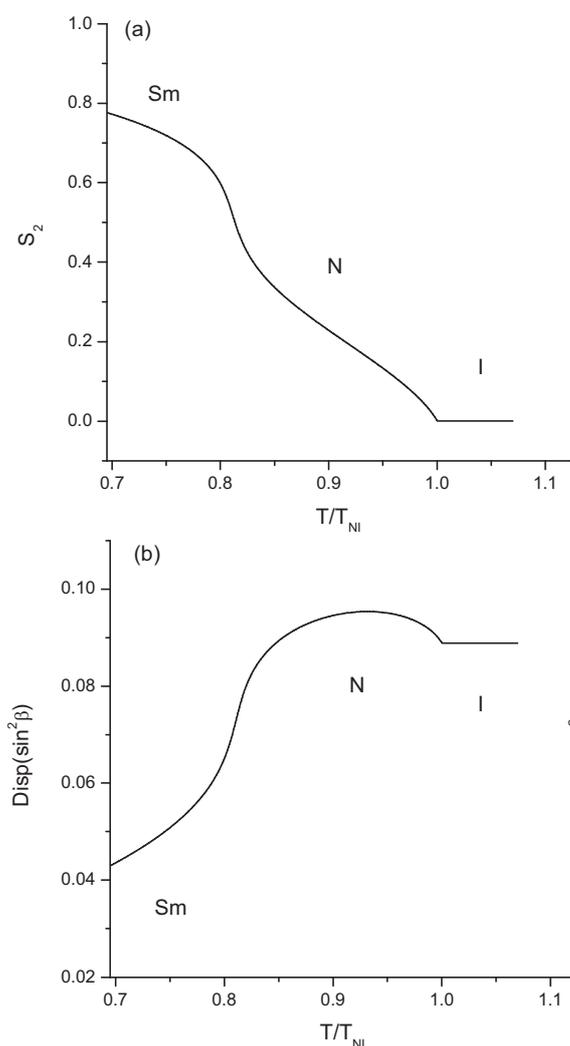


Рис. 4. Нематический порядок (а) и дисперсия межмолекулярных направлений (б) при $J_{220} = J_{022} = 0,9J_{202}$, $J_{222} = J_{242} = -2J_{202}$

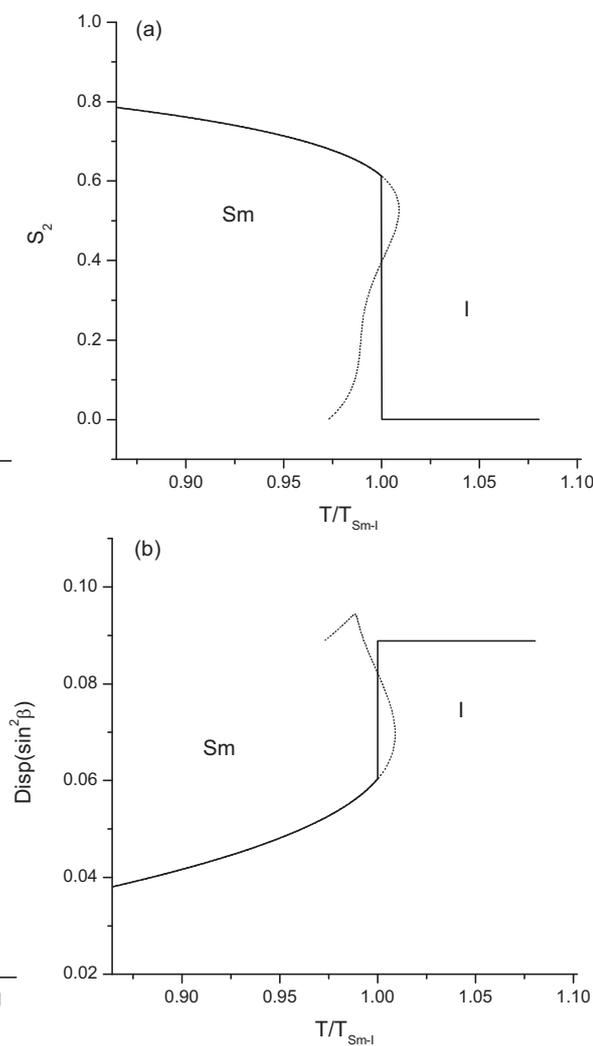


Рис. 5. Нематический порядок (а) и дисперсия межмолекулярных направлений (б) при $J_{220} = J_{022} = 0,9J_{202}$, $J_{222} = -0,9J_{202}$, $J_{242} = -2,8J_{202}$

Если оба коэффициента J_{222} и J_{242} примерно одинаковы и не сильно велики по модулю, то наблюдается третий тип поведения параметров порядка, приведенный на рис. 4, когда переход из нематической фазы в смектическую также перестает быть переходом первого рода и становится непрерывным. Наконец, на рис. 5 показан предельный случай, когда сразу происходит переход из изотропной фазы в смектическую, минуя нематическую. Итак, различия в фазовых переходах на

рис. 2–5 объясняются различиями в соотношениях между аппроксимационными коэффициентами для эффективного межмолекулярного потенциала.

Заключение

В данной работе было показано, что переход из нематической фазы в смектическую можно описать в рамках единой теории среднего поля. В отличие от предыдущих подходов, симметрия потенциала задается строго в соответствии с симметрией молекул ЖК. Описаны различные сценарии эволюции молекулярной системы при изменении температуры. Показано, что переход из нематической фазы в смектическую может быть переходом первого рода или непрерывным переходом, а также может отсутствовать вовсе. Тип поведения молекулярной системы определяется исключительно симметрией межмолекулярного потенциала. Для установления степени проявления различных симметричных особенностей взаимодействия молекул, эффективный межмолекулярный потенциал был аппроксимирован сферическими инвариантами. В результате, в самосогласованные уравнения среднего поля вошли несколько параметров, имеющих прозрачный геометрический смысл.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-03-90009 и гранта Миннауки МК-2004.2008.2.

Литература

1. Kobayashi, K. On the theory of translational and orientational melting with application to liquid crystals / K. Kobayashi // *Phys. Lett.* – 1970. – V. 31A, № 3. – P. 125–126.
2. Kobayashi, K. Theory of translational and orientational melting with application of liquid crystals / K. Kobayashi // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1970. – V. 29, № 1. – P. 101–105.
3. Theory of translational and orientational melting with application to liquid crystals / K. Kobayashi // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1971. – V. 13, № 2. – P. 137–148.
4. McMillan, W.L. Simple molecular model for the smectic A phase of liquid crystals / W.L. McMillan // *Phys. Rev.* – 1971. – V. A4, № 3. – P. 1238–1246.
5. McMillan, W.L. Simple molecular theory of the smectic C phase / W.L. McMillan // *Phys. Rev.* – 1972. – V. A8, № 4. – P. 1921–1929.
6. Maier, W. A simple molecular-statistical theory of the nematic liquid crystalline phase. I. / W. Maier, A. Saupe // *Z. Naturforsch.* – 1959. – V. 14A, № 10. – P. 882–889.
7. Maier, W. A simple molecular-statistical theory of the nematic liquid crystalline phase. II. / W. Maier, A. Saupe // *Z. Naturforsch.* – 1960. – V. 15A, № 4. – P. 287–292.

Поступила в редакцию 18 июня 2008 г.

THEORY OF NEMATIC-SMECTIC PHASE TRANSITION

The molecular-statistical theory of nematic-smectic phase transition and also the unified theory describing a transition from the isotropic phase into the nematic one, and then into the smectic one, or a direct transition from the isotropic phase to the smectic one, is derived. The mean-field parameters responsible for various phase sequences and for the phase transitions kinds are taken into account.

Keywords: nematic, smectic, phase transitions.

Emelyanenko Alexander Vyacheslavovich – Ph.D. (Physics and Mathematics), Senior Research Associate, Physics Department, Moscow State University.

Емельяненко Александр Вячеславович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физический факультет, Московский государственный университет.

e-mail: emel@polly.phys.msu.ru

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПЬЕЗО- И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Б.Х. Каримов

В настоящей работе обнаружен и исследован фотовольтаический эффект в пьезоэлектрических кристаллах ZnS и пространственно осциллирующий фотовольтаический ток (ПОФТ) в направлении [100] в сегнетоэлектрике SbSJ при освещении поляризованным светом в направлении [010]. Обсуждены некоторые экспериментальные и физические основы фотовольтаических эффектов.

Ключевые слова: фотовольтаический эффект, оптически активные кристаллы, пространственно осциллирующий фотовольтаический ток, фотовольтаические коэффициенты.

Введение

Аномальный фотовольтаический эффект (АФ эффект), наблюдавшийся для ряда сегнетоэлектриков [1, 2], является частным случаем более общего фотовольтаического эффекта, существующего в кристаллах без центра симметрии, и описывается тензором третьего ранга α_{ijk} [3, 5, 6]

$$J_i = \alpha_{ijk} E_j E_k^* \quad (1)$$

Компоненты тензора α_{ijk} отличны от нуля для 20 ацентричных групп симметрии. Согласно (1), при равномерном освещении линейно поляризованным светом однородного кристалла без центра симметрии в нем возникает фотовольтаический ток J_i . Знак и величина фотовольтаического тока J_i зависит от ориентации вектора поляризации света с компонентами E_j и E_k^* . Если электроды кристалла разомкнуть, то фотовольтаический ток J_i генерирует фотонапряжение $U = J_i \ell / (\sigma_T + \sigma_\Phi)$, где σ_T и σ_Φ – темновая и фотопроводимость соответственно, ℓ – расстояние между электродами. Генерируемое фотонапряжения порядка 10^3 – 10^5 В.

В соответствии с (1) и симметрией точечной группы можно написать выражения для фотовольтаического тока J_i . Сравнение экспериментальной угловой зависимости с $J_i(\beta)$ позволяет определить фотовольтаический тензор α_{ijk} или фотовольтаический коэффициент $K_{ijk} = \alpha_{ijk}/\alpha^*$, где α^* – коэффициент поглощения света.

В настоящей работе изложены результаты исследования фотовольтаического эффекта в пьезоэлектрических кристаллах ZnS и пространственно осциллирующий фотовольтаический ток в сегнетоэлектрике SbSJ.

1. Фотовольтаический эффект в пьезоэлектрических кристаллах ZnS

В настоящей работе приводятся результаты исследования объемного фотовольтаического эффекта в пьезоэлектрических кристаллах ZnS, принадлежащих к кубической точечной группе $\bar{4}3m$. В отличие от сегнетоэлектриков [1, 2] фотовольтаический эффект в ZnS можно наблюдать только в поляризованном свете [5, 6]. В соответствии с (1) и симметрией точечной группы при освещении кристалла в z направлении оси 4 порядка (оси z) выражение для фотовольтаического тока в направлении z имеет вид:

$$J_z = \frac{1}{2} \alpha^* K_{14} I \sin 2\beta, \quad (2)$$

где I – интенсивность света, β – угол между плоскостью поляризации света и осью x .

В работе использовался двухэлектродный метод непосредственного отклонения. Ток измерялся по падению напряжения на образцовом сопротивлении, включенным последовательно с кристаллом. Образцовым сопротивлением служили входные сопротивление электрометрического усилителя ВК2-16 ($10^8, 10^{10}, 10^{12}$ Ом). Измерение фотовольтаического тока J_z и генерируемого им поля $\vec{E} = J/\sigma_\Phi$ производилось путем снятия стационарных вольт-амперных характеристик (σ_Φ -фотопроводимость) [1].

На рис. 1 представлена ориентационная зависимость $J_z = J_z(\beta)$ в направлении [001], снятая при $T = 143$ К при освещении светом с длиной волны $\lambda = 500$ нм ($\alpha^* = 5$ см⁻¹) и интенсивностью $I = 2,3 \cdot 10^{-3}$ Вт/см². Кристалл освещался плоско поляризованным светом в направлении [001]. Сравнение этой угловой зависимости с (2) даёт $K_{14} = 5 \cdot 10^{-9}$ А·см/Вт. Таким образом, значение модуля K_{14} в исследованных кристаллах ZnS намного больше, чем у известных сегнето- и пьезоэлектриков [1–3].

В кристаллах ZnS, выращенных гидротермальным методом фотовольтаический эффект имеет, в основном, примесный характер. Это видно из рис. 2 где представлены спектральные распределения фотопроводимости $\sigma_{\text{ф}}$ (1) фотовольтаического тока (2), отнесенные к единице падающей энергии и края оптического поглощения (3).

В интервале $T = 140$ – 300 К модуль K_{14} обнаруживает слабую температурную зависимость. Благодаря этому, а также из-за сильной температурной зависимости фотопроводимости $\sigma_{\text{ф}}$, генерируемое в направлении оси z поле $\vec{E} = J/\sigma_{\text{ф}}$ изменялось в пределах от 1 В/см ($T = 300$ К) до 40 В/см ($T = 143$ К) и не зависело от интенсивности света I .

Примесная полоса в спектральном распределении J имеет место вблизи $\lambda = 500$ нм. Там же расположен примесный максимум фотопроводимости. Для кристаллов, выращенных, в кислотной или щелочной среде примесный максимум имеет разное положение и сдвигается в пределах 450–500 нм. Природа примесных центров, ответственных за фотовольтаический эффект в ZnS, пока неизвестна.

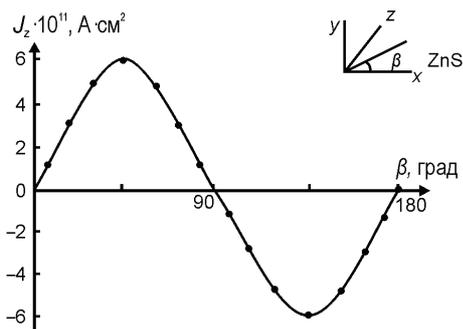


Рис. 1. Ориентационная зависимость плотности фотовольтаического тока J_z в направлении [001]. ($T = 143$ К, $I = 2,3 \cdot 10^{-3}$ Вт·см⁻², $\lambda = 500$ нм)

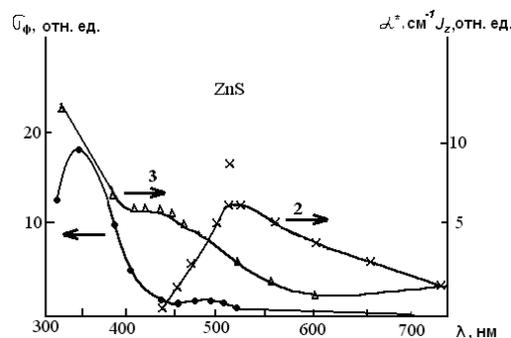


Рис. 2. Спектральное распределение фотовольтаического тока J_z (2), фотопроводимости $\sigma_{\text{ф}}$ (1) и оптического поглощения α^* (3) при $T = 143$ К. $\beta = 45^\circ$

2. Пространственно осциллирующий фотовольтаический ток в сегнетоэлектрике SbSj

В настоящей работе обнаружен и исследован пространственно осциллирующий фотовольтаический ток (ПОФТ) в направлении [100] в сегнетоэлектрике SbSj при освещении поляризованным светом в направлении [010].

Сульфидиодид сурьмы (SbSj) принадлежит к классу халькогенидов металлов пятой группы $A^V B^VI C^{II}$, где А – Sb, Bi; В – S, Se, Te; С – Cl, Br, J. Кристаллы SbSj и $SbSj_x Br_{1-x}$ – двуосные, обладают большим двупреломлением. Ниже температуры Кюри $T_c = 22$ °С кристаллы SbSj принадлежат к классу mm2 и обладают ромбической симметрией. При фазовом превращении происходит исчезновение центра симметрии, следовательно, ниже точки перехода кристаллы SbSj становятся сегнетоэлектриками.

Фазовый переход при 22 °С был зарегистрирован впервые Фатуццо [4] при измерении температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Кристаллы обладают ярко выраженными полупроводниковыми свойствами.

Измерения проводились для монокристаллов SbSj в сегнетоэлектрической фазе при температуре $T = 133$ К. Кристалл освещался плоско поляризованным светом с помощью ксеноновой лампы и монохроматора ЗМР. Измерялся стационарный фотовольтаический ток J по ранее описанному методу [1].

В соответствии с (1) и симметрией точечной группы кристалла можно написать выражения для фотовольтаического тока J_i . Сравнение экспериментальной угловой зависимости $J_i(\beta)$ с (1) позволяет определить фотовольтаический тензор α_{ijk} или фотовольтаический коэффициент K_{ijk} .

Как показал Белиничер [3], в зависимости от формы оптической индикатрисы и направления распространения плоскополяризованного света, в кристалле могут существовать направления, для которых фотовольтаический ток (1) является пространственно осциллирующим. В этом случае

$$J_i(x) = \alpha_{ioe} E_e E_o^* \exp[i(n_e - n_o)qx], \quad (3)$$

где n_e, n_o – показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей, E_e и E_o^* – проекции вектора поляризации света на оптические оси кристалла, $q = 2\pi/\lambda$ – волновой вектор. В этом случае фотовольтаический ток (3) осциллирует в кристалле с периодом $l_o = \lambda(n_e - n_o)^{-1}$. Как указывалось в [3] и как видно из (3) пространственно осциллирующий фотовольтаический ток (ПОФТ) может экспериментально наблюдаться в условиях сильного поглощения света.

$$(\alpha^*)^{-1} \leq l_o, \quad l_o = \lambda(n_e - n_o)^{-1}, \quad (4)$$

где α^* – коэффициент поглощения.

В соответствии с симметрией SbSJ (точечная группа mm2) при измерении J_z (z – направление спонтанной поляризации) и освещении кристалла в x и y направлениях ПОФТ не возникает. Выражение для фотовольтаического тока J_z при освещении в x и y направлениях, соответственно, имеет вид:

$$J_z = \alpha_{32} + (\alpha_{33} - \alpha_{32})I \cos^2 \beta \quad (5)$$

$$J_z = \alpha_{31}I + (\alpha_{33} - \alpha_{31})I \cos^2 \beta, \quad (6)$$

где I – интенсивность света, β – угол между плоскостью поляризации света и осью z .

На рис. 3 кривая 1 представляет экспериментальную угловую зависимость $J_z(\beta)$ для $\lambda = 600$ нм при освещении вдоль [100]. Из сравнения экспериментальных угловых зависимостей $J_z(\beta)$ с (5) и (6) были оценены численные значения фотовольтаические коэффициенты K_{ijk} . С учетом плеохроизма и анизотропии отражения света в SbSJ были получены следующие значения: $K_{31} \approx 4 \cdot 10^{-8}$; $K_{32} \approx 3 \cdot 10^{-8}$; $K_{33} \approx (2-3) \cdot 10^{-8} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot (\text{Вт})^{-1}$. Таким образом, в SbSJ фотовольтаические коэффициенты K_{31}, K_{32}, K_{33} более чем на порядок превышают соответствующие коэффициенты в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$.

Согласно (3), для SbSJ компоненты фотовольтаического тока J_x и J_y являются пространственно осциллирующими. Однако при освещении кристалла в области сильного поглощения в направлении осей x или y и при выполнении условия (4) вдоль поверхностей (100) и (010), соответственно, текут токи

$$J_y = \frac{1}{2} \alpha_{24} I \cos 2\beta, \quad (7)$$

$$J_x = \frac{1}{2} \alpha_{15} I \sin 2\beta, \quad (8)$$

где β – угол между плоскостью поляризации света и осью z . Согласно [1, 3] для SbSJ условие сильного поглощения (4), должно выполняться уже при $\lambda \leq 470$ нм. Для наблюдения ПОФТ в условиях сильного поглощения на грань цинакоида (010) напылялись серебряные электроды в форме полос, параллельных оси спонтанной поляризации z . С помощью этих электродов при освещении кристалла в направлении [010] поляризованным светом с $\lambda = 460$ нм измерялся ток J_x кривая 2 и в длинноволновой области ($\lambda = 600$ нм, кривая 1) измерялся ток J_z . Угловая зависимость измеряемого тока удовлетворяет (5), в то время как ток J_x в этой области вообще не может наблюдаться из-за нарушения условия (4) и пространственной осцилляции. На рис. 4 представлены спектральные J_z (кривая 1), J_x (кривая 2), отнесенные к единице падающей энергии, а также спектральная зависимость $L = l_o \alpha^*$, построенная с учётом дисперсии n_o, n_e и коэффициента поглощения α^* в [010] направлении. Угловую зависимость $J_x(\beta)$ в форме кривой 2, которая хорошо согласуется с (7) при $K_{15} = (2-4) \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot (\text{Вт})^{-1}$ ($\lambda = 460$ нм).

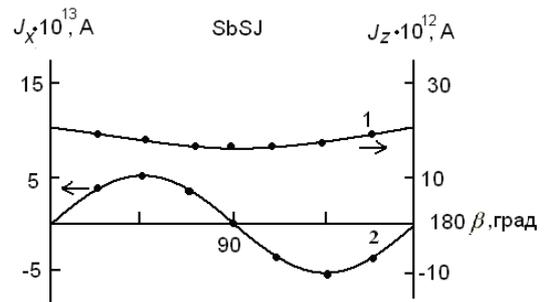


Рис. 3. Зависимость фотовольтаического тока J_z (1) при $\lambda = 600$ нм и J_x (2) при $\lambda = 460$ нм от ориентации плоскости поляризации света в SbSJ

В то время как измерявшаяся ранее в спектральная зависимость J_z является монотонной, спектральная зависимость J_x обнаруживает резкий максимум вблизи $L \cong 1$. Таким образом, спад J_x в длинноволновой области, где $L \ll 1$, обусловлен ПОФТ.

Интересен спад J_x в коротковолновой области, где $L > 1$. Так как АФ эффект не связан с временем жизни неравновесных носителей, то, возможно, это коротковолновой спад J_x обусловлен уменьшением K_{15} и, следовательно, подвижности в направлении [100].

Заключение

В работе обнаружен и исследован фотовольтаический эффект в пьезоэлектрических кристаллах ZnS. Определён единственный отличный от нуля фотовольтаический коэффициент $K_{14} = 2 \cdot 10^{-9}$ А·см·(Вт)⁻¹ в кубическом кристалле ZnS. Исследован пространственно осциллирующий фотовольтаический ток в направлении [100] в сегнетоэлектрике SbSJ при освещении поляризованным светом в направлении [010] и определены фотовольтаические коэффициенты $K_{31} \approx 4 \cdot 10^{-8}$ А·см·(Вт)⁻¹, $K_{32} \approx 3 \cdot 10^{-8}$ А·см·(Вт)⁻¹, $K_{33} \approx (2-3) \cdot 10^{-8}$ А·см·(Вт)⁻¹ для SbSI. Коэффициенты k_{ijk} более чем на порядок превышают соответствующие коэффициенты в LiNbO₃:Fe.

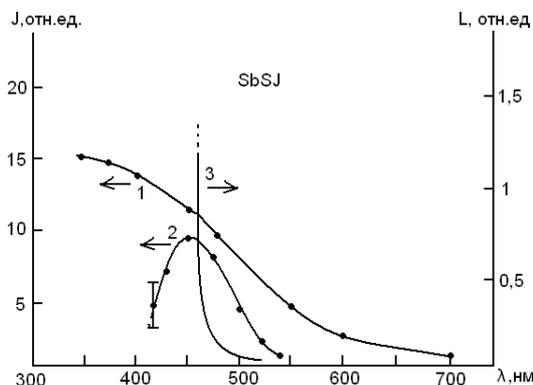


Рис. 4. Спектральная зависимость J_z (1), J_x (2) и $L = l_0 \alpha^*$ (3)

Литература

1. Фридкин, В.М. Фотосегнетоэлектрики / В.М. Фридкин. М.: Наука, 1979. – С. 186–216.
2. Glass, A.M. High-voltage Bulk Photovoltaic effect and the Photovoltaic effect and the Photorefractive process in LiNbO₃ / A.M. Glass, D. Voh der Linbe, T.J. Nerren // Appl. Phys. Lett. – 1974. – V. 25, № 4. – P. 233–236.
3. Belinicner, V.I. Space-oscillating photocurrent in crystals without symmetry center / V.I. Belinicner // Phys. Lett. – 1978. – V. 66, A. 3. – P. 213–214.
4. Fatusso, E. Ferroelectricity in SbSJ / E. Fatusso, G. Harbeke, W. Mers *et al.* // Phys. Rev. – 1962. – V. 1276. – P. 2036–2037.
5. Стурман, Б.И. Фотогальванические эффекты в средах без центра инверсии / Б.И. Стурман, В.М. Фридкин. – М.: Наука, 1992. – 208 С.
6. Фридкин, В.М. // Объемный фотовольтаический эффект в кристаллах без центра симметрии / В.М. Фридкин // Кристаллография. – 2001. – Т. 46, № 4. – С. 722–726.

Поступила в редакцию 25 апреля 2008 г.

THE PHOTOVOLTAIC EFFECT IN THE PIEZOELECTRICS AND FERROELECTRICS

In this work the author analyses the photovoltaic effect of the piezoelectric crystals ZnS and tree-dimensional oscillate photovoltaic current (TDOPC) in the line [100] in the ferroelectric SbSJ during polarized illumination in the line [010]. The author covers some experimental basis and basic physics of the photovoltaic effects.

Keywords: photovoltaic effect, optically active crystals, tree-dimensional oscillate photovoltaic current, photovoltaic indexes.

Karimov Bakhadir Khoshimovich – Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Physics Department, Fergana State University

Каримов Баходир Хошимович – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра физики, Ферганский Государственный университет.

e-mail: karimov1948@rambler.ru

ОБ АНОМАЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ ЗВУКА И СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТИ

Д.А. Куц, А.Г. Воронцов

В работе показано, что исчезновение аномальной дисперсии звука и изменение типа коллективного движения в жидкостях разной природы связано с изменением структуры жидкости.

Ключевые слова: структура жидкости, скорость звука, численный эксперимент.

Исследования скорости звука в жидкостях обнаруживают присутствие аномальной (положительной) дисперсии звука [1–3], т.е. превышение скоростью звука гидродинамического значения при больших частотах. Эта особенность исчезает при понижении плотности, и распространение звука в жидкости становится сходным с таковым в газе. Исчезновение аномальной дисперсии наблюдается и в сверхкритической области температур, т.е. этот эффект не связан с критическими явлениями, поэтому представляется интересной попытка установить связь между изменением характера коллективного движения и изменениями, происходящими в структуре жидкости.

В работе были исследованы структуры различных компьютерных моделей: модели твердых сфер с параметром упаковки от 0,1 до 0,6; модели жидкости Леннард-Джонса (Л.-Дж.) для набора температур и плотностей; модели расплавов Cs, Rb, Hg для ряда температур, охватывающих весь диапазон существования жидкой фазы. Модели реальных систем (Cs, Rb, Hg) были получены по данным дифракционных экспериментов и описаны ранее [4, 5]. Для анализа моделей использовался метод Вороного-Делоне [6], заключающийся в разбиении пространства на простые геометрические фигуры с их последующим статистическим анализом.

Изменение характера коллективного движения происходит при достаточно низких плотностях, поэтому анализ изменений в структуре моделей производился в терминах межатомного пространства. Каждый симплекс Делоне относился к одному из 5 классов (n_0, n_1, \dots, n_4) в соответствии с объемом и формой межатомного пространства в нем [7]. Симплексы n_0, n_1, n_2 являются элементами плотных структур (n_0 и n_1 – близки к правильному тетраэдру, а симплексы n_2 – к четвертинке октаэдра). Симплексы n_3 и n_4 являются фрагментами искаженных, рыхлых структур, они появляются в нагретых кристаллах и жидкостях [7]. По типу преобладающих в системе симплексов модели были разделены на три класса: I – модели с плотной структурой (плотная жидкость), II – модели со структурой с появляющимися границами между сгустками атомов (переходная область), III – модели с неоднородной структурой, состоящей из плотных и рыхлых фрагментов (рыхлая жидкость). Подробно методика разделение моделей на классы с различной структурой была описана ранее [7].

Во всех системах было обнаружено сходное изменение значений параметров n_i с уменьшением плотности и ростом температуры [4, 7]. При движении вдоль кривой равновесия жидкость–пар к критической точке области I, II и III последовательно сменяют друг друга. Различия проявлялись в положении областей I, II и III на фазовой диаграмме.

Для системы Л.-Дж. фазовая диаграмма (радиус обреза потенциала $2,5\sigma$) в координатах ($\rho/\rho_c, T/T_c$) с нанесенными на нее областями I, II и III приведена на рис. 1. Полученная информация о структуре была соотнесена с данными о нормальной и аномальной дисперсией звука для Ne, N₂, O₂ т.к. для этих веществ бинодаль совпадает с бинодалью системы Л.-Дж. в приведенных координатах.

Закрашенные знаки на рис. 1 соответствуют наличию в системе аномальной дисперсии звука. Можно заметить, что смена геометрии ближнего порядка непосредственно связана с изменением дисперсии. Сходные изменения происходят в расплавах металлов. На рис. 2 приведена фазовая диаграмма для Hg и отмечены области с различным ближним порядком. Аномальная дисперсия звука наблюдается в областях I и II [3]. В рубидии скорость звука исследовалась для температур 313–600 К, соответствующих плотной жидкости, и наблюдалась его аномальная дисперсия [2].

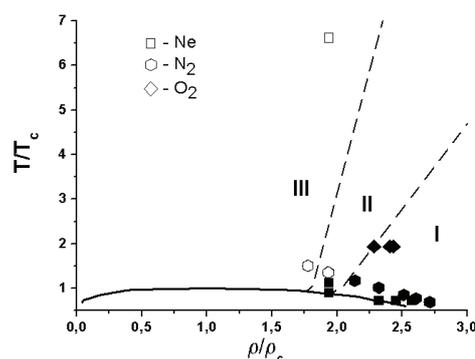


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Леннард-Джонса. Закрашенные знаки – аномальная дисперсия звука [1]

Присутствие и исчезновение аномальной дисперсии может быть объяснено изменением характера коллективного движения частиц. В жидкости при высоких плотностях у временной корреляционной функции скоростей (ВКФС) существует протяженная область отрицательных значений [8], что говорит о смене направления скорости частицы при столкновении с ее окружением. При низких плотностях ВКФС принимает только положительные значения, т.е. частица при соударении увлекает окружение в сторону своего движения. Это приводит к образованию тороидального вихря аналогичного гидродинамическому [9]. Методом МД моделирования было найдено, что для системы твердых сфер изменение характера коллективного движения происходит в окрестности плотности упаковки $f \approx 0,39$ [8]. Наши исследования показали, что в этой же окрестности ($f \approx 0,35$) мы наблюдаем переход от плотной структуры жидкости (область I) к рыхлой (область III). Такая же особенность ВКФС присутствует в цезии при температуре около 1000 К [10], что соответствует обнаруженному нами изменению структуры [4].

Таким образом, можно говорить о том, что исчезновение аномальной дисперсии звука и изменение типа коллективного движения в жидкостях разной природы связано с изменением структуры жидкости и ее переходом от плотной жидкости к жидкости «рыхлой».

Работа поддержана РФФИ, проекты 06-03-32690, 06-08-01142.

Литература

1. Gorelli, F. / F. Gorelli, M. Santoro, T. Scopigno // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V. 97. – P. 245702.
2. Demmel, F. / F. Demmel, D. Pasqualini, C. Morkel // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 74. – P. 184207.
3. Ishikawa, D. / D. Ishikawa *et al.* // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 93. – P. 097801.
4. Воронцов, А.Г. / А.Г. Воронцов, Д.А. Куц // Вестник ЮУрГУ. – 2005. – Вып. 6. – С. 77–84.
5. Vorontsov, A. / A. Vorontsov *et al.* // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – V. 98. – P. 012004.
6. Медведев, Н.Н. Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. – Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГГМ, 2000. – 214 с.
7. Воронцов, А.Г. / А.Г. Воронцов, Д.А. Куц // Расплавы. – 2008. – Вып. 3. – С. 83–92.
8. Alder B.J. / B.J. Alder *et al.* // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 53. – №. 10. – P. 3813–3826.
9. Лагарьков А. / А. Лагарьков, В. Сергеев // УФН. – 1978. – Т. 125. – Вып. 3. – С. 409.
10. Albaki R. / R. Albaki *et al.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2002. – V. 312–314. – P. 153–157.

Поступила в редакцию 19 сентября 2008 г.

ON ANOMALOUS SOUND DISPERSION AND THE STRUCTURE OF LIQUID

It was shown that the disappearance of the anomalous sound dispersion and the change of collective dynamics in liquids are connected with the changes in the structure of liquid.

Keywords: the structure of liquid, sound velocity, computer simulation.

Куц Дмитрий Анатольевич – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

Kuts Dmitri Anatolevich – Ph.D. student, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

Воронцов Александр Геннадьевич – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

Vorontsov Alexander Gennadevich – Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

e-mail: sas@physics.susu.ac.ru

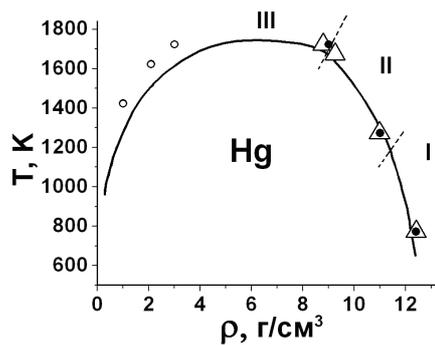


Рис. 2 Фазовая диаграмма ртути:
 Δ – исследуемые модели,
 \circ – состояния, в которых исследовалась дисперсия звука [3],
 \bullet – аномальная дисперсия звука

ТРУДНОСТИ ДОСТИЖЕНИЯ ПРЕДЕЛА ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ПРИ МД-МОДЕЛИРОВАНИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ТЕРМОСТАТОМ НОЗЬЕ–ГУВЕРА

И.В. Мальцев, А.А. Мирзоев, Д.А. Данилов

Рассмотрена кристаллизация системы частиц Леннарда-Джонса с термостатом Нозье–Гувера. Обнаружено уменьшение скорости кристаллизации с увеличением значения параметра релаксации. С увеличением размеров ячейки моделирования падает скорость кристаллизации. Под влиянием термостата формируется профиль температуры, который ни при каких значениях параметра термостата не может быть сглажен до постоянного значения, равного температуре термостата.

Ключевые слова: граница раздела жидкой и твердой фаз, жидкость Леннарда-Джонса, молекулярно-динамическое (МД) моделирование, скорость движения фронта кристаллизации, термостат.

Введение

Прогресс теории и практики моделирования формирования сложных микроструктур при кристаллизации чистых металлов и сплавов открывает новые направления в развитии количественного описания явлений кристаллизации. Одним из таких направлений является многомасштабное моделирование посредством сопряжения моделей и расчетов на разных масштабах длины, времени и энергии.

Так, например, при дендритной кристаллизации такие параметры, соответствующие атомарным масштабам, как межфазная энергия границы раздела жидкой и твердой фаз и ее кинетический коэффициент, определяют скорость роста и форму вершины дендрита (мезоуровень масштабов). Малая по своей величине анизотропия этих параметров задает симметрию и влияет на характерных масштаб конечной микроструктуры, а через нее сказывается и на механических свойствах уже на макроуровне. Однако точные значения этих ключевых параметров (в первую очередь анизотропии) остаются пока слишком трудными для экспериментального измерения, и существующие экспериментальные данные ограничены несколькими прозрачными органическими системами.

Как правило, невозможно построить одну физическую модель, адекватно описывающую эволюцию системы во всем диапазоне пространственных и временных масштабах, различающихся на порядки. В таком случае выстраивается иерархия моделей и подходов, наиболее просто описывающих систему на определенных уровнях пространственно-временных масштабов и методы их сопряжения друг с другом. Применительно к задаче дендритного роста такой подход был реализован в работах [1–4], в которых свойства границы раздела (атомарный уровень) определялись методом молекулярной динамики и передавались в качестве входных параметров в модель фазового поля [5, 6], описывающую развитие дендритной структуры на мезоуровне. Так как рост дендрита происходит в условиях морфологической неустойчивости (вследствие которой и формируется сложная разветвленная структура), то даже малые изменения во входных параметрах могут приводить к сильно различающимся конечным результатам. Поэтому требуется обращать особое внимание на достоверность и точность результатов молекулярно-динамического моделирования.

Точность МД-моделирования в свою очередь определяется несколькими факторами, из которых наиболее важными являются не только реалистичность используемого потенциала и размер (число атомов) системы, но и целый ряд деталей процесса моделирования, в первую очередь величина шага интегрирования и используемый метод контроля температуры.

Данная статья посвящена исследованию влияния метода температурного контроля и размера используемой модели при моделировании границы раздела жидкой и твердой фаз в системе Леннарда-Джонса, поскольку эти факторы пока не получили достаточной оценки в литературе. Еще в пионерской работе Броутона и Гилмера [7] было отмечено, что выделяющаяся при кристаллизации скрытая теплота приводит к неоднородному профилю температуры в области границы раздела жидкость–кристалл. Однако в ряде последующих статей [1–4, 9,10] моделирование кристал-

лизации ЛД-жидкости проводилось при помощи стандартных пакетов МД-моделирования в NPT-ансамбле. В этих пакетах для контроля температуры используется термостат Нозье–Гувера, который поддерживает заданную температуру по всей системе. Использование стандартных пакетов и стандартных методов температурного контроля привело к тому, что в большинстве работ температурный профиль в системе просто не исследовался, поскольку наличие термостата приводит к его сглаживанию. По нашему мнению, это может приводить к ряду погрешностей и даже ошибок. Дело в том, что важнейшая характеристика динамики процесса – скорость движения фронта кристаллизации – определяется как функция температуры T , причем в качестве этой температуры используется величина T' , задаваемая термостатом. Однако в реальности температура термостата T' отличается от локальной температуры T на границе раздела фаз. Поэтому, многие результаты, касающиеся температурных зависимостей скорости роста кристалла, могут содержать существенные ошибки. В частности, в работах Бриелс и Теппер [9, 10] для различных размеров ячейки моделирования были получены существенно различающиеся значения скорости движения фронта кристаллизации. Разброс эти авторы объяснили более быстрым переходом большей системы к установившемуся росту. Тенденцию снижения скорости движения границы с ростом размеров системы они отмечают для всех температур термостата. Представляется интересным прояснить причину этого эффекта. В связи со всем вышеизложенным, нам кажется интересным оценить возникающие ошибки в определении температуры границы раздела и обсудить их влияние на результаты моделирования.

1. Методы

Модельная система в нашей работе состояла из 12 000 или 106 000 частиц, заключенных в ячейку с периодическими граничными условиями. Ячейка вытянута вдоль одного направления. Размер ячейки с числом частиц 12 000 составлял $5 \times 5 \times 130$ параметров решетки. Для системы из 106 000 частиц размер ячейки – $5 \times 5 \times 1140$ параметров решетки. Кристаллическая и жидкая фазы в ячейке были размещены так, что кристаллографические направления [100], [010], [001] совпадали с осями ячейки. Вдоль вытянутой стороны ячейки расположены область кристалла и область жидкости, так что в системе присутствуют две границы раздела фаз, перпендикулярные направлению [001].

Частицы взаимодействовали посредством потенциала Леннарда-Джонса:

$$U = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right). \quad (1)$$

В моделировании ε и σ были приняты в качестве единиц энергии и длины. Масса каждой частицы и постоянная Больцмана принимались равными единице $m=1$, $k_B=1$. Согласно этому время измерялось в единицах $\sqrt{\frac{m\sigma}{\varepsilon}}$, а температура в единицах ε .

Поддержание постоянной температуры и давления в ячейке было выполнено в NPT-ансамбле Нозье–Гувера, детально описанного в работе [8]. Уравнения движения частиц в такой системе:

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad (2)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{f}_i - \xi \cdot \vec{p}_i \quad (3)$$

$$\dot{\xi} = \frac{\left(\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - (3N+1)k_B T \right)}{Q}, \quad (4)$$

$$Q = 3Nk_B T \cdot \tau_{temp}. \quad (5)$$

Здесь \vec{r}_i – координата i -й частицы, \vec{p}_i – импульс i -й частицы, \vec{f}_i – сила, действующая на i -ю частицу, N – число частиц, T – температура «термостата», то есть требуемая температура системы, Q – инерционный параметр температуры, τ_{temp} – время релаксации температуры.

Часть уравнений движения, которые отвечают за контроль давления, опущена, так как несущественна для рассматриваемой задачи.

Сила термостата определяется параметрами τ_{temp} . Время релаксации τ_{temp} принимало значения 0,7, 7,0, 70,0.

Моделирование проводилось при температуре термостата 0,56 и нулевом давлении.

Сравнение режимов кристаллизации при различных значениях параметра τ_{temp} проводилось сопоставлением профилей температуры вдоль протяжённой стороны ячейки. Температура в молекулярной динамике – флуктуирующая величина. Получение гладкого профиля, на котором заметны изменения температуры вдоль ячейки, требует усреднения по множеству мгновенных конфигураций. В нашей работе усреднение проводилось по 1 000 конфигураций, отстоящих во времени друг от друга на 0,005. Скорость движения границы имеет порядок 10^{-2} , за расчетное время граница раздела фаз смещается на величину порядка 10^{-1} , поэтому смещением границы

можно пренебречь и усреднение проводить без корректировки на изменение профиля температуры во времени для различных конфигураций.

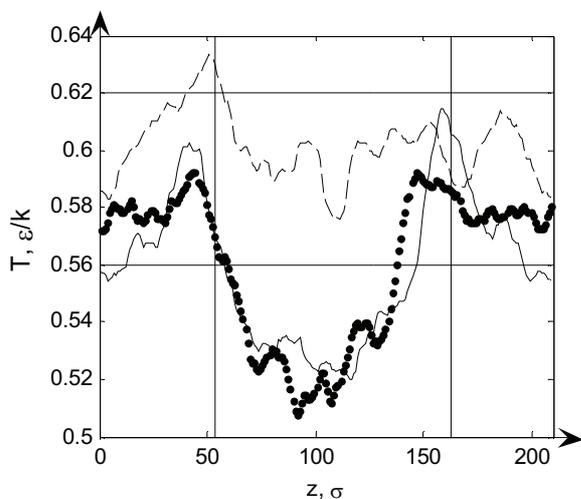


Рис. 1. Температурный профиль для системы из 12 000 частиц: сплошная линия – $\tau_{temp} = 0,7$; пунктирная линия – $\tau_{temp} = 7,0$; штриховая линия – $\tau_{temp} = 70,0$. Вертикальные линии отмечают положение границ раздела фаз. Нижняя горизонтальная линия соответствует температуре термостата, верхняя – температуре плавления

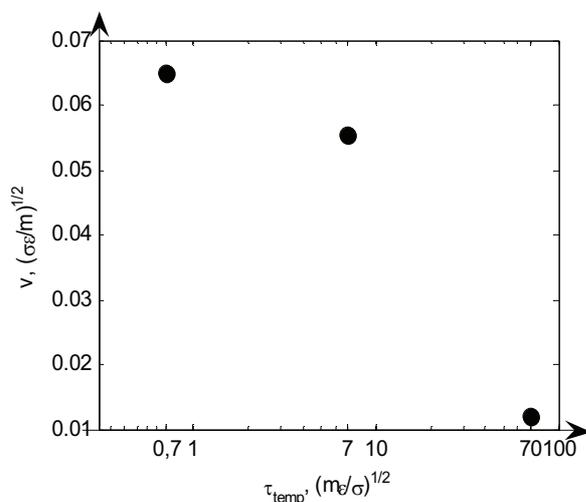


Рис. 2. Зависимость скорости границы раздела фаз от параметра термостата для системы из 12 000 частиц

2. Результаты и обсуждение

Профили температуры для системы из 12000 частиц показаны на рис. 1. Моделирование было выполнено в трех вариантах с параметром τ_{temp} , равным 0,7, 7,0, 70,0 (линия, пунктирная линия, штрихпунктирная линия). Положение границы было выбрано одинаковым и представлено на рисунке вертикальной линией. Температура термостата в каждом случае была равна 0,56. При этом средняя температура системы в рассматриваемый момент времени составляла 0,5592, 0,5611, 0,6014 для параметров термостата $\tau_{temp} = 0,7$, $\tau_{temp} = 7,0$, $\tau_{temp} = 70,0$, соответственно. Это указывает на то, что в последнем случае принятого времени релаксации недостаточно для удержания температуры в системе: выделение скрытой теплоты кристаллизации приводит к повышению температуры системы в целом, система не находится в равновесии с термостатом. Первые два значения находятся в пределах флуктуаций температуры. Профили температуры для двух первых термостатов сходны между собой. Отчетливо видно повышение температуры в области границы раздела фаз, происходящее вследствие выделения скрытой теплоты. Температура на границе раздела фаз в обоих случаях существенно выше установленной температуры $T = 0,56$ и приближается к температуре плавления. В то же время видно, что температура в области жидкости ниже, чем температура термостата. Это слабо выражено для термостата $\tau_{temp} = 70,0$, но для других случаев падение температуры имеет ярко выраженный

характер, причем понижение температуры не зависит от выбора параметра τ_{temp} . Режим кристаллизации в случаях $\tau_{temp} = 0,7$ и $\tau_{temp} = 7,0$ одинаков. Это подтверждается также и тем, что скорость кристаллизации мало отличается для систем с такими параметрами (рис. 2). Уменьшение параметра τ_{temp} термостата влияет на формирование профиля температуры в модели и на скорость кристаллизации лишь до определенного значения.

Причина понижения температуры в области, удаленной от границ раздела фаз, заключается в том, что термостат, приложенный ко всей системе в целом, контролирует только её среднюю температуру. Так как на границе раздела фаз, где выделяется энергия, происходит разогрев, то,

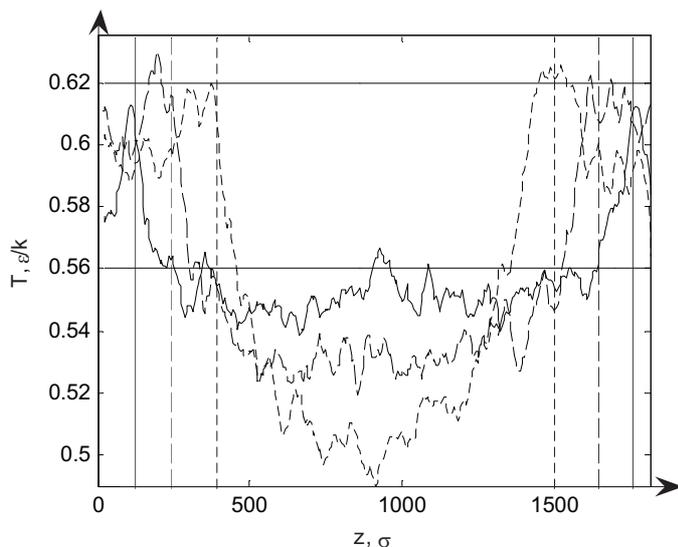


Рис. 3. Профили температуры для системы из 106 000 частиц в моменты времени $1500 \sqrt{\frac{m\sigma}{\varepsilon}}$ (сплошная линия), $15000 \sqrt{\frac{m\sigma}{\varepsilon}}$ (штриховая линия), $30000 \sqrt{\frac{m\sigma}{\varepsilon}}$ (штрихпунктирная линия). Соответствующими линиями указаны положения границ. Верхняя горизонтальная линия обозначает температуру плавления, нижняя – температуру термостата

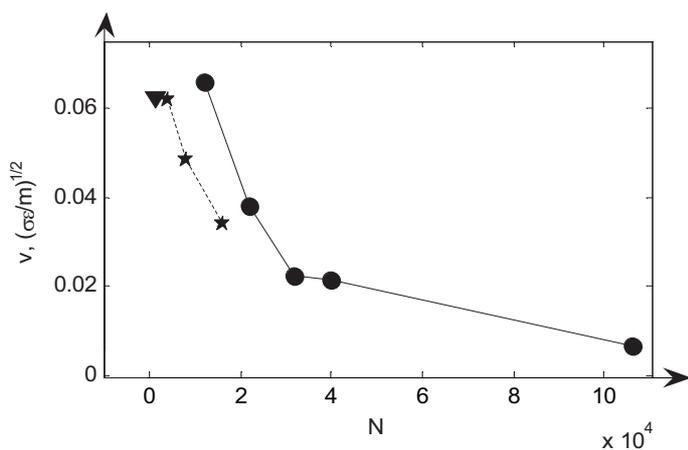


Рис. 4. Зависимость скорости кристаллизации от числа частиц в ячейке моделирования. На оси абсцисс – число частиц, на оси ординат скорость границы раздела. Поперечное сечение системы для всех данных одинаково 5×5 параметров решетки. Круглые маркеры обозначают результат нашего моделирования. Данные работы [9] – треугольный маркер. Данные работы [10] – маркеры-звезды

чтобы средняя температура системы осталась равна температуре термостата, необходимо понижение температуры в области, удаленной от границы раздела фаз. В рассматриваемых случаях преимущественно понижается температура в жидкости, так как при кристаллизации граница движется в сторону жидкой фазы и разогретое вещество остается в кристалле. Теплопроводность вещества недостаточна для того, чтобы выделяющаяся энергия равномерно распределялась по системе.

Другая попытка достичь изотермической кристаллизации была основана на увеличении длины моделируемой ячейки, соответственно и увеличении числа частиц в системе. Мы предположили, что уменьшение доли числа частиц на границах раздела фаз (где происходит выделение энергии) по отношению к общему числу частиц должно привести к сглаживанию профиля температуры. Модельная система состояла из 106 000 частиц. Моделирование было выполнено с термостатом Нозье–Гувера $\tau_{temp} = 0,7$. Температурный профиль показан на рис. 3. Видно, что понижение температуры в жидкости также существенно, как и в случае меньшей системы. Такое распределение средней кинетической энергии частиц обусловлено тем, что в процессе кристаллизации выделяющаяся скрытая теплота остается в большей степени в твердой фазе. Пока размер кристалла мал, повышение кинетической энергии частиц в нем компенсируется термостатом малым понижением температуры жидкой фазы (сплошная линия на рис. 3). По мере того как доля кристалла в ячейке становится все больше, температура жидкости падает. Такое поведение должно

продолжаться, пока две границы не приблизятся настолько, температура между ними начнет повышаться из-за наложения температурных профилей на границах раздела фаз, тогда будет происходить понижение температуры кристалла в наиболее удаленных от границ областях.

Была обнаружена зависимость скорости границы раздела от выбранного размера ячейки. На рис. 4 показана зависимость скорости движения границы от длины ячейки (поперечное сечение оставалось постоянным). Скорость кристаллизации зависит, прежде всего, от температуры на границе раздела фаз, но контроль осуществляется только для средней температуры в системе. Как уже отмечалось при моделировании кристаллизации скрытая энергия преимущественно остается в кристалле, поэтому температура кристалла увеличивается, это увеличение температуры объемной фазы приводит к увеличению температуры на границе раздела фаз. Этот процесс конкурирует с охлаждением границы при контакте с переохлажденной жидкостью. Установление равновесия приводит к стационарному росту кристалла с неизменной скоростью. Увеличение размеров ячейки приводит к тому, что равновесие наступает при более высокой температуре кристалла, следовательно, и межфазной границы, что приводит к замедлению скорости роста кристалла. На рис. 4 результаты нашего расчета сравниваются с данными работ [9, 10]. Видно, что наши результаты показывают примерно такую же зависимость скорости движения фронта от размера модели, что была обнаружена в работах Бриелс и Теппер. Это позволяет нам предположить, что обнаруженный в статьях [9, 10] разброс скорости межфазной границы был обусловлен все той же причиной – результатом особенности действия термостата Нозье–Гувера.

Мы получили, что скорость кристаллизации уменьшилась в 10 раз при изменении числа частиц от 12 000 до 106 000, что говорит о невозможности получения единой кинетической кривой (зависимости скорости кристаллизации от переохлаждения) методом наложения термостата Нозье–Гувера. При изменении геометрических параметров системы и параметров термостата при постоянной температуре последнего существенно изменяется скорость движения границы. Это означает, что различным наборам параметров ячейки и термостата соответствуют различные кинетические кривые.

Заключение

Проведен анализ влияния параметров термостата на результаты молекулярно-динамического моделирования процессов кристаллизации Леннард-Джонсовских систем в методе «свободной кристаллизации». Показано, что выбор параметра термостата влияет на кинетику кристаллизации. В области малых значений параметра релаксации скорость кристаллизации и характер формирующегося профиля температуры не изменяются. Неизотермические эффекты кристаллизации проявляются при любом значении параметра термостата.

Получена зависимость скорости кристаллизации от размера МД-ячейки. Показано, что с увеличением длины ячейки в направлении, перпендикулярном границе раздела фаз, скорость кристаллизации уменьшается. Показано, что разброс значений скорости фронта кристаллизации в работах [9, 10] для ячеек разного размера обусловлен особенностью действия термостата Нозье–Гувера.

Получаемая в методе фазового поля микроструктура в первую очередь зависит от точности входных параметров, одним из которых является кинетическая кривая. Контроль температуры в системе методом Нозье–Гувера приводит к неизотермичности кристаллизации и как следствие к неоднозначности определения кинетической кривой. Это позволяет сделать вывод о неприменимости этого метода термостатирования для получения данных об изотермической кристаллизации.

Работа выполнена при поддержке Deutsche Forschungsgemeinschaft, грант 436 RUS 113/932/0-1 и РФФИ 07-03-91558-ннио_а.

Литература

1. Sun, D.Y. Kinetic coefficient of Ni solid-liquid interfaces from molecular-dynamics simulation / D.Y. Sun, M. Asta, J.J. Hoyt // Phys. Rev. B – 2004. – V. 69. – P. 024108(11).
2. Sun, D.Y. Crystal-melt interfacial free energies and mobilities in fcc and bcc Fe / D.Y. Sun, M. Asta, J.J. Hoyt // Phys. Rev. B – 2004. – V. 69. – P. 174103(9).

3. Hoyt, J.J. Atomistic computation of liquid diffusivity, solid-liquid interfacial free energy, and kinetic coefficient in Au and Ag / J.J. Hoyt, M. Asta // *Phys. Rev. B* – 2002. – V. 65. – P. 214106(11).
4. Xia, Z.G. Molecular dynamics calculations of the crystal-melt interfacial mobility for hexagonal close-packed Mg / Z.G. Xia, D.Y. Sun, M. Asta et al. // *Phys. Rev. B* – 2007. – V. 75. – P. 012103(4).
5. Hoyt, J.J. Atomistic and continuum modeling of dendritic solidification / J.J. Hoyt, M. Asta, A. Karma // *Materials Science and Engineering R*. – 2003. – V. 41. – P. 121–163.
6. Bragard, J. Linking phase-field and atomistic simulations to model dendritic solidification in highly undercooled melts / J. Bragard, A. Karma, H. Lee Youngyih et al. // *Interface Sci.* – 2002. – V. 10. – P. 121–136.
7. Broughton, J.Q. Crystallization rate of a Lennard–Jones liquid / J.Q. Broughton, J.H. Gilmer, K.A. Jackson // *Phys. Rev. Lett.* – 1982. – V. 49. – P. 1496(5).
8. Nose, Shuichi. Constant-temperature molecular dynamics / Shuichi Nose // *J. Phys.: Condens. Matter A*. – 1990. – V. 2. – P. 115–119.
9. Briels, W.J. Crystal Growth of the Lennard-Jones (100) Surface by Means of Equilibrium and Nonequilibrium Molecular Dynamics / W.J. Briels, H.L. Tepper // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 79. – P. 5074(4).
10. Tepper, H.L. Crystallization and melting in the Lennard-Jones system. Equilibration, relaxation and long-time dynamics of the moving interface / H.L. Tepper, W.J. Briels // *J. of Chem. Phys.* – 2001. – V. 115. – P. 9434(10).

Поступила в редакцию 23 января 2008 г.

PROBLEMS OF THE ISOMETRIC MODE LIMIT ATTAINMENT DURING MD-MODELLING OF CRYSTALLIZATION USING NOSE-HOOVER THERMOSTAT

The authors analyze the crystallization of Lennard-Jones particle system using Nose-Hoover thermostat. They found that the rate of crystallization decreases when the relaxation parameter point increases. When size of modelling simulation box increases, the crystallization rate decreases. The temperature profile is formed under the influence of the thermostat. The profile can never be smoothed out to a fixed value which is equal to the thermostat temperature.

Keywords: solid-liquid interface, Lennard-Jones liquid, molecular dynamic (MD) simulation, interface velocity, thermostat.

Mirzoev Aleksandr Aminulaevich – Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

Мирзоев Александр Аминулаевич – доктор физико-математических наук, профессор, кафедры общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.
e-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

Maltsev Ilya Vladimirovich – Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

Мальцев Илья Владимирович – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.
e-mail: maltsev.ilya@gmail.com

Danilov Denis Anatolievich – scientific associate, Institute of Applied Research, Karlsruhe.

Данилов Денис Анатольевич – научный сотрудник, Институт прикладных исследований, Карлсруэ.
e-mail: denis.danilov@hs-karlsruhe.de

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕГАЦУНАМИ

В.А. Симоненко, Н.А. Скоркин, В.П. Елсуков, А.С. Углов

С помощью конечно-разностных кодов: двухмерного вычислительного кода МЕЧ, предназначенного для расчета газодинамических задач; вычислительного кода ТМВ, предназначенного для решения задач, описываемых теорией мелкой воды, – проведено численное моделирование задачи о формировании и распространении мегацунами, образующегося в результате падения крупного небесного тела в воды мирового океана.

Ключевые слова: удар, астероид, комета, цунами, численное моделирование, теория мелкой воды.

Введение. В результате исследований последних десятилетий общепризнанным стало понимание того, что одну из главных опасностей для нашей цивилизации представляют столкновения с Землей малых космических тел, принадлежащих Солнечной системе, – астероидов, комет и их фрагментов. Такая опасность стимулирует дальнейшее расширенное изучение последствий катастрофических космических столкновений. Отдельного внимания заслуживают падения опасных космических объектов (ОКО) в океан. Прежде всего, вероятность таких падений примерно вдвое выше, чем на континенты. При этом значительная часть кинетической энергии передается толще воды и в дальнейшем переходит в энергию мегацунами. Еще одним существенным разрушительным фактором падений в океан может быть испарение большого количества воды. Образованные в результате удара пары воды устремляются в атмосферу и распространяются в верхних ее слоях. Появление большого количества водяного пара приводит к изменению оптических свойств атмосферы: уменьшается доля отраженного света, вступает в действие парниковый механизм. Он, в свою очередь, приводит к дополнительным испарениям больших водных масс. В глобальном масштабе это приводит к повышенным водным осадкам и крупномасштабным наводнениям. По-видимому, описания «всемирного потопа», присутствующие в ряде древних сказаний, являются дошедшим до нас свидетельством одного или нескольких таких явлений. В связи с этим представляет интерес более детальное исследование развития климатических последствий падений каменных и кометных тел в океан.

В представленной работе в основном рассматриваются процессы формирования и распространения в океане столкновительного цунами (мегацунами). При распространении цунами по океану фактически не происходит диссипации энергии. Уменьшение амплитуды волны происходит в основном за счет геометрического фактора – удаления фронта волны от источника. Благодаря большой длине волны (в направлении, перпендикулярном фронту), в открытом океане цунами не представляет опасности. Но при выходе на шельф из-за уменьшения массы вещества, вовлекаемого в движение, происходит увеличение амплитуды волны, повышение плотности энергии на ед. массы вещества. Скорость набегающего ротационного течения становится столь большой, что происходит интенсивная эрозия дна. В набегающий поток оказывается вовлеченным большое количество твердых частиц и каменных фрагментов. Вся эта масса накатывается на берег, приводя к громадным разрушениям и изменяя формы ландшафта в зоне затопления волной цунами. Хорошо наблюдаемым следствием воздействия грандиозных цунами являются характерные наносные образования, которые наблюдаются во многих местах побережья – прибрежные дюны, сложенные из пород, в основном поднятых со дна шельфовой зоны. Они имеют очертания шевронов, осевая линия которых ориентирована по направлению прихода и не согласуется с линиями преимущественных направлений ветра и линией максимального градиента шельфа. Такие прибрежные образования получили название шевронных дюн (рис. 1).

Прибрежные шевронные дюны являются вторичным признаком состоявшегося в прошлом достаточно мощного удара в океан, первичным – служит кратер на дне океана. В настоящее время выявлено несколько десятков подводных структур, которые могут быть импактными (ударными) кратерами. Одной из таких структур является кратер Беркла в Индийском океане [1] (30,87° ю.ш., 61,36° в.д.; диаметр 29,1 км). В ряде случаев положение таких структур достаточно хорошо можно определить по вторичным проявлениям на побережье. Так, в заливе Карпентария

с помощью спутниковой альтиметрии удается выделить две локализованные эллипсоидальные депрессии – Канмар (Canmare, со средним диаметром 18 км) и Таббан (Tabban, со средним диаметром 12 км) [2]. Имеющиеся данные указывают, что соответствующее двойное падение произошло около 1500 лет тому назад.



Рис. 1. Шевронные дюны Фенамбози на южной оконечности Мадагаскара, высотой до 180 м, в пяти километрах от океана

Более определенная информация имеется по кратеру Мауйка (Mahuika, 48,3° ю.ш., 166,4° в.д.) [3]. Этот ударный кратер диаметром около 20 км располагается в шельфе на глубине 300 м на расстоянии 250 км от Новой Зеландии и 600 км от юго-восточного побережья Австралии. Совокупность данных указывает, что соответствующее столкновение произошло около 500 лет назад. На противоположной стороне Австралийского континента (северо-запад, область Кимберли) имеется еще один комплекс свидетельств воздействия в недалеком прошлом (по оценкам в 17 веке) гигантского цунами. Воздействием было охвачено около 1 500 км побережья Австралии. Однако до настоящего времени подводный кратер так и не обнаружен. Возможно, что столкновение произошло при косом падении кометного тела в области больших глубин.

Перечисленные примеры, если они не будут опровергнуты дальнейшими более детальными исследованиями, свидетельствуют, что прежние оценки частоты мощных столкновений являются заниженными. Они показывают, что в каждом тысячелетии происходят столкновения, оказывающие глобальное воздействие. Поэтому особое значение приобретает исследование сценариев развития таких событий, разработка средств своевременного обнаружения опасных объектов и способов предотвращения столкновений. В связи с этим большую ценность представляют более продвинутое технологии комплексного моделирования процессов, сопровождающих столкновения, несущих глобальную опасность. Данная работа посвящена именно таким методическим целям.

Постановка проблемы и способы решения. В силу существенных различий временных и пространственных масштабов комплексного явления, в настоящее время невозможно осуществить сквозное описание всех процессов с помощью единой физической модели и одного математического кода. Поэтому в представленной здесь технологии расчетов используются две модели и два кода; подробно – чуть ниже. В силу трудоемкости представленной технологии детальное описание с привлечением достаточно полной геологической и геофизической информации, учета трехмерного характера процессов следует осуществлять применительно к моделированию конкретных событий. В частности, особого внимания заслуживает изучение возможного падения ОКО в Индийский океан, которому соответствует кратер Беркла.

Исходя из методической направленности работы, при постановке задачи использован ряд упрощающих предположений. Чтобы не проводить трудоемкие трехмерные расчеты, была рассмотрена задача о вертикальном падении ОКО в океан, хотя вероятность такого события мала. В представленных расчетах для простоты было принято, что дно океана сложено однородными силикатными породами с начальной плотностью $\rho = 2,67 \text{ г/см}^3$; использовалось относительно простое уравнение состояния гранита, константы которого подбирались ранее для моделирования сильных взрывов на выброс. В работе рассматривалось падение каменного астероида. Предполагается, что тело имеет сферическую форму, массу $M \approx 1,4 \text{ Гт}$ и скорость $u = 22 \text{ км/с}$. При этом диаметр астероида (каменного тела) составляет 1 км, а свойства породы близки к свойствам гранита.

Качественная картина явления. Столкновение малых космических тел существенно зависит от многих факторов: размера тел, их состава, скорости сближения с Землей и угла входа в атмосферу, от свойств вещества в области падения. Движение космического тела в атмосфере

сопровождается образованием воздушной ударной волны большой интенсивности. В силу высокой скорости движения тела фронт головной ударной волны в воздухе будет отстоять на незначительном расстоянии от объекта, а часть воздуха, обтекающего тело, будет увлечена отошедшей ударной волной, фронт которой вытянут вдоль следа. Поэтому при рассмотрении удара тела о воду присутствием воздуха можно пренебречь. При столкновении такого тела с преградой в ней будут протекать следующие физические процессы: испарение воды, ударное нагружение, плавление и фазовые превращения пород океанического дна, и механическое разрушение их. На поверхности воды поднимется гигантская волна, которая способна распространяться на сотни и тысячи километров. Характерное время динамических процессов в окрестности удара составляет ~ 1 сек, а характерное время движения волны цунами в океане – несколько тысяч секунд.

Расчет столкновения космического тела с преградой был разбит на два этапа. На первом этапе с помощью конечно-разностной методики МЭЧ [4] с учетом поля силы тяжести был рассчитан процесс вертикального падения астероида в мировой океан, глубина которого в районе падения была принята равной 3 км. Расчеты проведены в газодинамическом приближении, т.е. не учитывалась прочность пород. При этом оценивалась зона испарения воды и астероида, а также возможность плавления материала скальной породы у дна океана. При описании материалов использовались уравнения состояния типа Ми-Грюнайзена с соответствующими параметрами.

К концу первого этапа продолжительностью ~ 12 с в системе «океан–скала» все нелинейные процессы, а именно: полиморфные переходы в воде и скале закончились, затухли ударные волны, сформировалась зона кратера, а сам астероид превратился в пар и множество мелких осколков. На поверхности воды сформировалась волна высотой ~ 7 км и диаметром воронки ~ 14 км. Плотность воды стала равной $\sim 1,0 \dots 1,01$ г/см³, вектор скорости движения частиц среды в слое воды стал почти горизонтальным, а модуль вектора скорости – приблизительно постоянным по глубине воды. Разброс величины модуля скорости по глубине не превосходил 10 %. Остаточное давление паров воды в зоне кратера составляло примерно 18 атм. Так как длина волны, распространяющейся по поверхности воды, значительно больше глубины океана, то движение ее можно рассчитывать по теории мелкой воды (ТМВ). Иначе говоря, на втором этапе для описания распространения поверхностной волны в океане правомерно использовать классическую теорию мелкой воды.

Итак, для рассматриваемой проблемы необходимо было решить две задачи: 1) рассчитать начальную фазу удара и формирование поверхностной волны в океане; 2) решить задачу о движении поверхностной волны в океане и выходе ее на шельф. Профиль дна мирового океана и шельфа приведены далее на рис. 4, в связи с решением задачи о распространении цунами.

Приведем результаты расчетов первой задачи. Процесс соударения астероида с Землей при падении в океан показан на рис. 2, где на фоне изменяющейся геометрии взаимодействующих тел демонстрируется векторное поле скоростей (стрелки), а также изолинии удельной внутренней энергии, соответствующие испарению воды и гранита. Размерность длины – в км, времени – в сек. Ось X – ось симметрии задачи, ось Y направлена вдоль поверхности Земли. В воде выделена другим цветом дополнительная область – зона испарения.

В результате падения тела в океан образуется осесимметричная волна, высота которой в районе падения достигает почти 7 км и резко убывает при удалении от места падения. На дне океана при ударе астероидом образовался кратер, первичная глубина которого составляла ~ 4 км, его диаметр – 8,8 км, а диаметр образовавшейся в воде воронки из смеси водяного пара и испаренного астероида – около 14 км. По результатам расчетов было установлено, что на большую высоту поднимается различная масса воды и водяного пара. При этом заметную массу водяного пара, поднявшуюся на высоту 7 км, можно наблюдать уже через 1,5 с после удара, а через 3 с этой высоты достигла вода в виде капель. Через 12 с после падения ОКО процесс поднятия больших масс водяного пара практически завершился. Дальнейшую динамику подъема воды на такую высоту в расчетах отследить не удалось, так как изначально не предполагалось считать задачу до больших времен. Для принятой постановки расчетов невозможно определить и размеры площади выпадения осадков от поднявшейся на большую высоту океанической воды. Эта отдельная задача должна решаться уже с учетом атмосферы Земли.

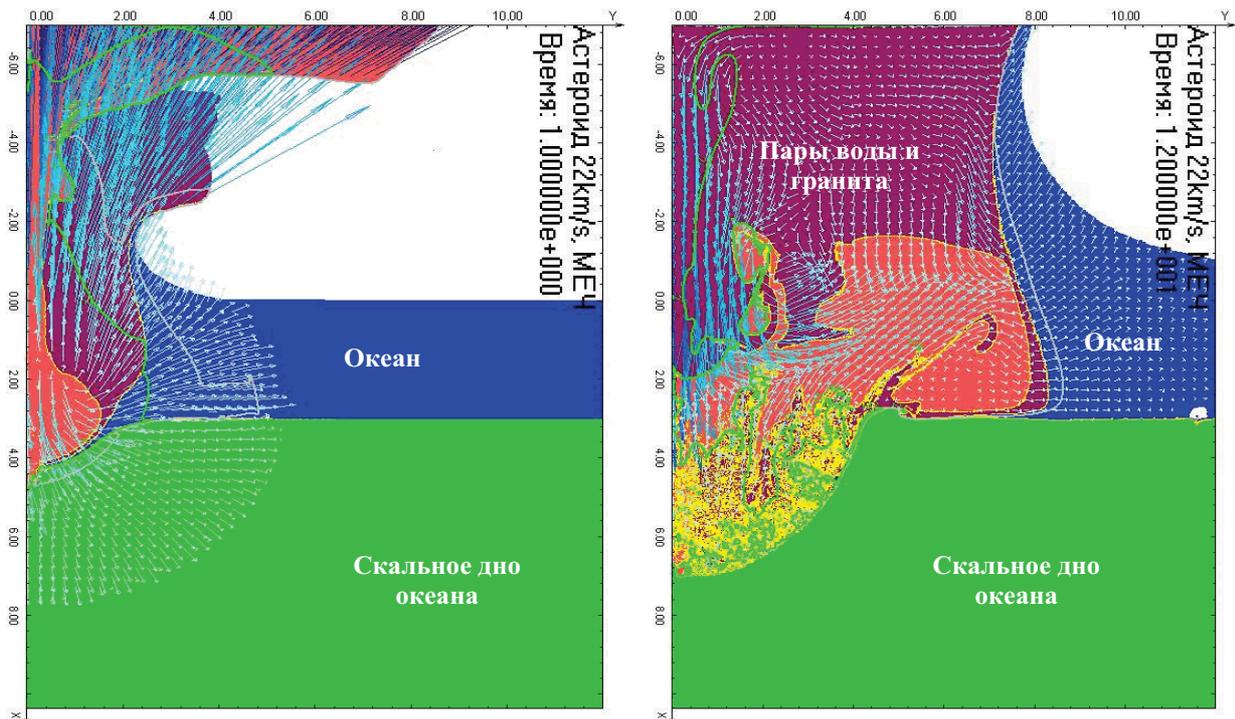


Рис. 2. Поле течения на моменты времени 1 с и 12 с. Стрелками указаны направления движения частиц среды

Перейдем ко второму этапу расчетов. В качестве исходных данных для расчетов распространения цунами использовался профиль поверхности воды, дна (левая часть рис. 4) и распределение скорости частиц воды, полученных из расчетов по вычислительному коду МЕТЧ на момент времени 12 с.

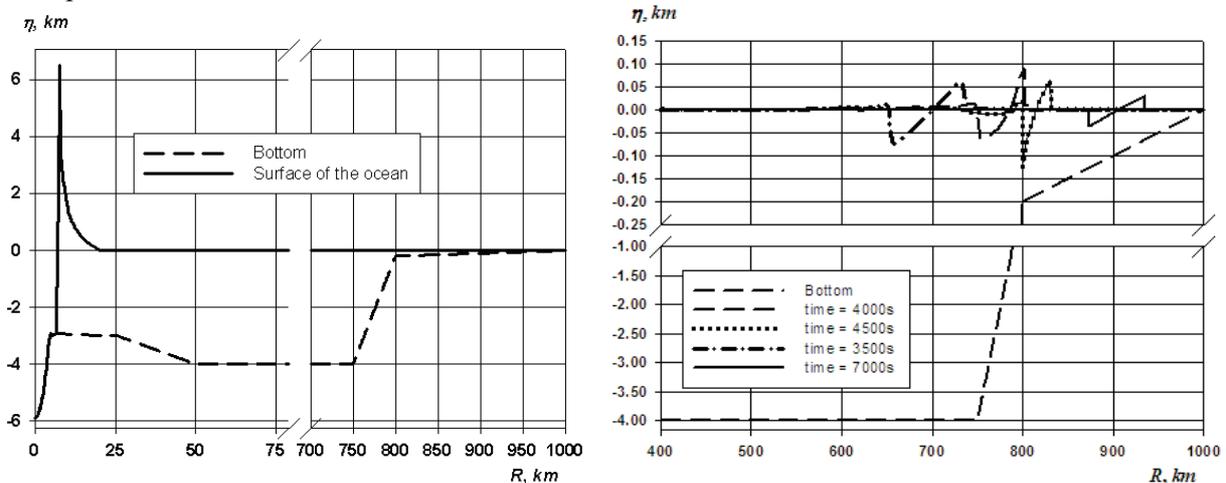


Рис. 4. Профили поверхности воды и дна океана на момент 12 с, полученные из расчетов по коду МЕТЧ, и по коду ТМВ на различные моменты времени: 3500 с, 4000 с, 4500 с, 7000 с

Для описания цилиндрически расходящейся волны и ее воздействия на побережье с учетом профиля шельфа океана была разработана специальная программа ТМВ, в которой реализовано приближение мелкой воды.

Уравнения теории мелкой воды, описывающие распространение одномерной круговой поверхностной волны, имеют вид:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial R} = g \frac{\partial \eta}{\partial R}, \quad \frac{\partial \xi}{\partial t} + u \frac{\partial \xi}{\partial R} + \xi \left(\frac{\partial u}{\partial R} + \frac{u}{R} \right) = 0. \quad (1)$$

Здесь R – расстояние от начала координат (точка входа тела в воду), расположенного на невозмущенной поверхности океана; t – время; g – ускорение свободного падения; $u = u(R, t)$ – скорость частиц на поверхности волны; $\eta = \eta(R, t)$ – профиль поверхностной волны; $\xi = h(R) + \eta(R, t)$;

$h(R)$ – профиль дна мирового океана. Уравнения (1) являются уравнениями гиперболического типа и для них можно применять известные конечно-разностные аппроксимации.

Своеобразием рассматриваемой задачи является то, что распространение поверхностной волны осуществляется на очень большие расстояния ~ 1000 км. Время распространения составляет величину порядка десятка тысяч секунд. Это означает, что при численном решении уравнений приходится делать большое число циклов по времени. Поэтому конечно-разностные уравнения, аппроксимирующие уравнения (1), должны обладать минимальным сглаживающим эффектом.

Были опробованы схемы Мак-Кормака, Лакса-Вендроффа, Неймана. Все они оказались неудовлетворительными. Заслуживающей внимания оказалась конечно-разностная λ – схема Моретти, которая при аппроксимации дифференциальных уравнений использует информацию о характеристиках уравнений (1). Схема Моретти не нуждается в использовании искусственной вязкости, дает монотонные профили, в ней практически нет численной диссипации. Однако прямое использование λ – схемы Моретти в уравнениях (1) давало решения, физически неправдоподобные.

Поэтому была выполнена модификация λ – схемы, которая сохранила все положительные свойства исходной схемы Моретти. С помощью этой модифицированной схемы была решена задача о распространении поверхностной волны на большие расстояния. Результаты расчетов представлены на рис. 4 (правая часть рисунка).

По данным расчетов получается, что в результате взаимодействия волны с донным уступом высота волны увеличилась с 60,6 м до 92,9 м, т. е. в 1,5 раза. Затем высота начала плавно уменьшаться. Данное обстоятельство требует внимательного изучения. С этой целью, прежде всего, рассмотрим вопрос о достоверности расчетов по коду для мелкой воды.

В цитированной работе К. Мейдера [5] приведены результаты численного решения задачи о распространении уединенной волны в океане глубиной 4,550 км. На расстоянии 460 км от скалистого берега, т.е. на левой границе счетной области задавалось граничное условие для скорости частиц воды в виде синусоидального источника волн:

$$u = \begin{cases} 0,04666 \sin^2(0,004713t) \text{ м/с, если } t < 660 \text{ с,} \\ 0, \text{ если } t > 660 \text{ с.} \end{cases} \quad (2)$$

Такой источник формирует уединенную волну высотой 1 м и шириной 140 км, распространяющуюся вправо со скоростью 210 м/с. На правой границе счетной области задавалось условие равенства нулю скорости частиц воды, т.е. берег в виде отвесной скалы.

Также была рассмотрен случай, когда граничное условие имело вид

$$u = 0,04666 \sin(0,004713t) \text{ м/с.} \quad (3)$$

Это означает, что данный источник формирует цуг волн с амплитудой от минус 1 м до 1 м и шириной 280 км, распространяющихся вправо со скоростью 210 м/с.

В цитированной работе [5] расчеты были проведены по двум вычислительным кодам: SWAN – код для теории мелкой воды и ZUNI – код для двухмерных уравнений Навье–Стокса. Геометрия счетной области имела вид, представленный рис. 5 (левая часть рисунка).

Глубина океана $Y = 4,550$ км. На расстоянии $X = 283,500$ км от источника волны начинается скальный уступ с уклоном 1:15. На расстоянии 344,250 км начинается шельф постоянной глубины 500 м.

На рис. 5 (правая часть рисунка), взятom из работы [5], представлена рассчитанная по кодам SWAN и ZUNI поверхность океана на два момента времени, когда в качестве источника волн на левой границе бралось соотношение (3).

Аналогичная задача была рассчитана и по коду TMB, разработанному авторами данной работы. Результаты расчетов вполне удовлетворительно согласуются с данными работы [5]. Чтобы в этом убедиться, достаточно сравнить рис. 5 (правая половина рисунка) и рис. 6.

Рассмотрим снова результаты расчетов, приведенных в работе [5]. По этим результатам получается, что уединенная волна (граничное условие (2)) в результате взаимодействия с подводным уступом с уклоном 1:15 увеличила свою высоту с 0,96 м до 1,50 м.

Дальнейшее ее распространение по шельфу до момента взаимодействия с правой границей счетной области (скальной стеной) характеризовалось постоянством высоты волны. Данное обстоятельство отмечено на рис. 5 прерывистой штриховой огибающей линией в верхнем правом углу рисунка – SWAN (shallow water, long wave).

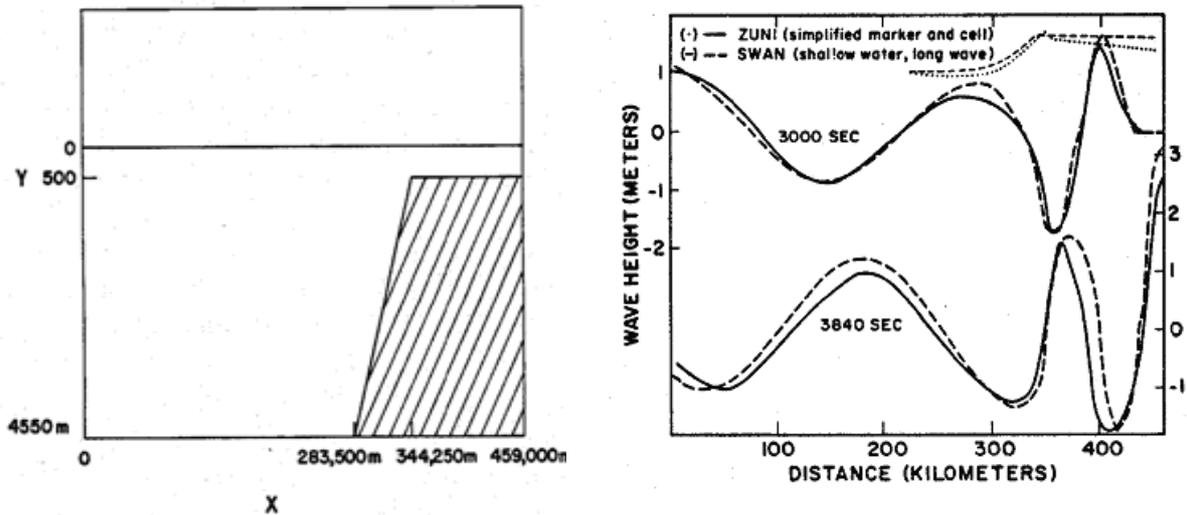


Рис. 5. Схема счетной области и рассчитанные профили волн на моменты времени 3000 и 3840 с, согласно работе [5]

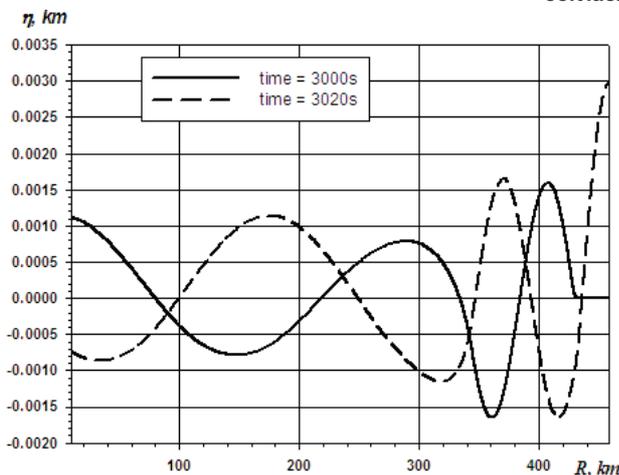


Рис. 6. Профили волн на различные моменты времени

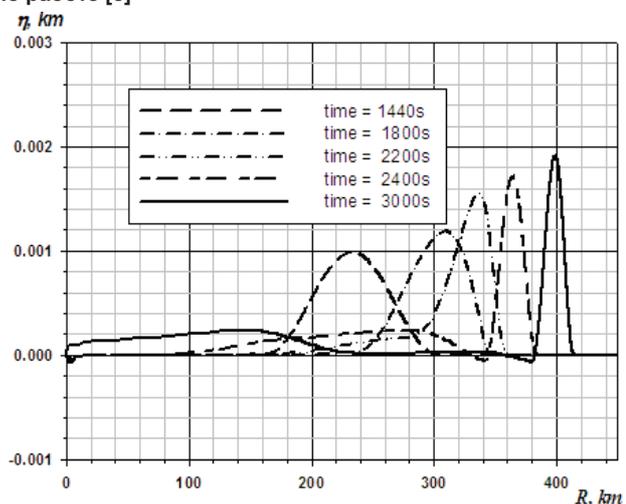


Рис. 7. Профили волн для шельфа с уклоном

Аналогичная задача с граничным условием (2) была рассчитана по вычислительному коду ТМВ для теории мелкой воды. Получено хорошее согласование результатов расчетов с данными из работы [5]: получено увеличение высоты волны с 1 м до 1,5 м и дальнейшее движение волны без изменения высоты. На рис. 7 показано увеличение высоты волны в случае шельфа переменной глубины: глубина шельфа при $X = 459$ км равнялась нулю.

Таким образом, показано, что результаты расчетов аналогичных задач по вычислительному коду ТМВ и апробированному (эталонному) коду SWAN хорошо согласуются друг с другом. Имея это в виду, обратимся снова к рис. 4, на котором по результатам расчетов по коду ТМВ имеет место быть уменьшение высоты волны при ее движении по шельфу, что якобы противоречит рис. 7. Из геометрических данных, приведенных на рис. 5 (левая часть рисунка), следует, что отношение высоты волны к глубине шельфа в рассмотренной задаче из работы [5] равно 1:500. А в задаче о мегацунами, рассматриваемой в данной работе, это отношение равно 1: 2,5.

Явно видна зависимость высоты волны, распространяющейся по шельфу, от его глубины. Чтобы это проверить, была рассчитана задача в постановке работы [5], но глубина шельфа была принята равной 3 м на расстоянии $X = 283,500$ км и равной нулю на правой границе $X = 459,00$ км. Результаты расчетов приведены на рис. 8. Усматривается уменьшение высоты волны при ее движении по шельфу.

Сопоставление результатов, полученных нами и в работе [5], показывает, что предложенная технология может быть применена. В то же время, можно ожидать, что реальные физические процессы будут иметь более сложный характер: возможна существенная эрозия шельфа, и предложенная модель должна быть существенно изменена, чтобы учитывать взаимодействие течения с грунтом, что можно сделать, например, в рамках модели многокомпонентной среды.

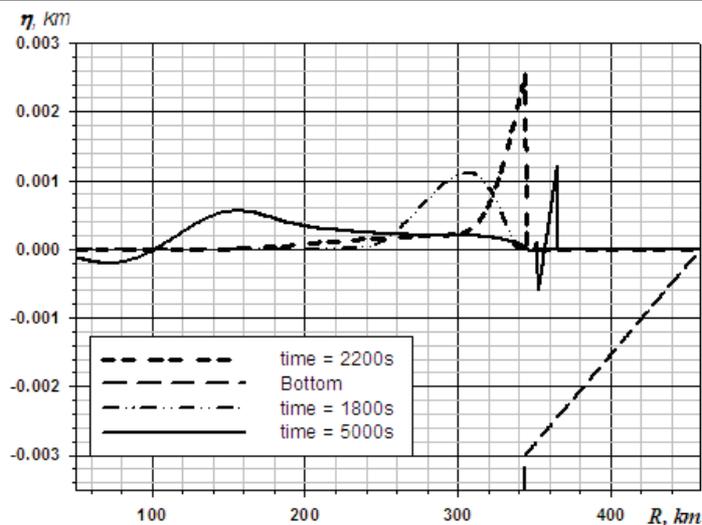


Рис. 8. Движение волны над неглубоким шельфом

Выводы

Использование предложенного в данной работе подхода к оценке параметров мегацунами, образующегося от падения астероида в океан, вполне приемлемо как для качественного, так и для количественного описания данного физического явления. Как показали полученные приближенные оценки, последствия от падения каменного астероида диаметром ~ 1 км могут быть разрушительными для побережья океана.

В работе представлены результаты двухмерных осесимметричных расчетов при вертикальном падении астероида, что является весьма редким случаем. В природе наиболее вероятным является косое падение, что приводит к эффективному увеличению глубины океана, а следовательно, к дополнительному увеличению доли переданной ему энергии. Очевидно, что при таком ударе интенсивность волны цунами будет зависеть от угловой координаты с максимальной амплитудой по направлению движения ОКО. Однако выполнение 3-х мерных расчетов является весьма трудоемкой задачей и оправдано только тогда, когда можно опираться на рассмотрение реальных случаев падения ОКО в океан.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом РФФИ, проект № 07-01-96011, и междисциплинарным интеграционным проектом СО РАН № 2006-113.

Литература

1. Abbott, D. Burckle Abyssal Impact Crater: Did this Impact Produce a Global Deluge? / D. Abbott, L. Burckle, W. Masse *et al.* // In the Atlantis Hypothesis: Searching for a Lost Land, Heliotopos Publications, St. P. Papmarinopoulos, Ed. – 2007. – P. 179–190.
2. Abbott, D. Impact Ejecta and Megatsunami Deposits from a Historical Impact into the Gulf of Carpentaria, Australia / D. Abbott, E. Tester, C. Meyers *et al.* // Geological Society of America Annual Meeting, Denver, CO. – Abstracts with Programs. – 2007. – V. 39. – P. 312.
3. Brayant, E. Cosmogenic Mega-Tsunami in the Australia Region: Are They Supported by Aboriginal and Maori Legends / E. Brayant, G. Walsh, D. Abbott // In Myth and Geology, Piccardi L., Masse W.B. (eds). – Geological Society of London Special Publication 273. – London. – 2007. – P. 203–214.
4. Аврорин, Е.Н. Численное моделирование взаимодействия частиц кометы Галлея с космическим аппаратом / Е.Н. Аврорин, Н.Н. Анучина, В.В. Гаджиева и др. // Препринт ИПМ имени Келдыша. – 1985. – № 177.
5. Mader Charles L. Numerical Simulation of Tsunamis / L. Mader Charles // Journal of Physical Oceanography. – 1974. – V. 4. – P. 74–82.

Поступила в редакцию 25 января 2008 г.

MATHEMATICAL MODELING OF MAGATSUNAMIS

Using the finite-difference keys (the bidimensional calculating key MPC designed for the gasdynamic problems solution and the calculating key LWT designed for solution the problems described by the shallow water theory) the authors carried out the computational modelling of a problem about forming and propagation of megatsunamis which are caused by a celestial object coming into the World's water.

Keywords: stroke, asteroid, comet, tsunami, computational modelling, shallow water theory.

Simonenko Vadim Aleksandrovich – Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Acting Scientific, Advisor of the Russian Federal Nuclear Center of All Russian Research Institute of Technical Physics of the name E.I. Zababakhin, city of Snezhinsk.

Симоненко Вадим Александрович – доктор физико-математических наук, профессор, заместитель научного руководителя Российского федерального ядерного центра ВНИИ ТФ, г. Снежинск.

e-mail: sva@snezhinsk.ru

Skorkin Nikolaj Andreevich – Dr.Sc. (Engineering), Professor, Branch of the South Ural State University in the city of Snezhinsk.

Скоркин Николай Андреевич – доктор технических наук, профессор, филиал Южно-Уральского государственного университета, г. Снежинск.

e-mail: n.a.scorkin@rambler.ru

Elsukov Vasilij Pavlovich – Head of the of the Russian Federal Nuclear Center of All Russian Research Institute of Technical Physics named after E.I. Zababakhin, city of Snezhinsk.

Елсуков Василий Павлович – начальник лаборатории Российского федерального ядерного центра – Всероссийского НИИ технической физики им. акад. Е.И. Забабахина.

e-mail: v.p.elsukov@vniitf.ru

Uglov Aleksandr Sergeevich – Senior Scientific Researcher of the of the Russian Federal Nuclear Center of All Russian Research Institute of Technical Physics named after E.I. Zababakhin, city of Snezhinsk.

Углов Александр Сергеевич – старший научный сотрудник Российского федерального ядерного центра – Всероссийского НИИ технической физики им. акад. Е.И. Забабахина.

e-mail: a.s.uglov@vniitf.ru

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ К ТОНКИМ ПЛЕНКАМ МЕДИ НА ПОЛИКОРОВЫХ ПОДЛОЖКАХ

А.А. Соловьев, В.М. Березин

Экспериментально исследован эффект Холла в тонких пленках меди на поликорových подложках. Описана модель, которая согласует экспериментальные и расчетные данные.

Ключевые слова: тонкие пленки, медь, поликор, эффект Холла, модель свободных электронов.

Применение модели свободных электронов представляет интерес для описания квазидвумерного электронного газа в тонких металлических пленках. С практической точки зрения важно знать поведение электронов в тонкопленочных и гибридных схемах микроэлектроники, а также всевозможных твердотельных датчиках.

С уменьшением толщины пленки электронный газ приобретает свойство двумерного проводника, что в свою очередь сказывается на механизме рассеяния и зависимостях величин кинетических коэффициентов от толщины l – размерные эффекты. В настоящее время, теория размерных эффектов электропроводности тонких металлических пленок в целом разработана [1, 2]. Однако, ряд практически важных случаев применения тонкопленочных проводников, в частности в микроэлектронике, судя по доступной литературе, изучен не достаточно.

В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований классического эффекта Холла от толщины пленок меди, сформированных на поликорových подложках. Измерения проводились стандартным четырехзондовым методом в постоянном магнитном поле при постоянном токе. Измерительная установка и методика измерений описана нами ранее [3]. Погрешность измерений напряжений Холла при двух направлениях тока через образец составляет не более 10 %.

Образцы для исследования получены путем напыления меди через трафарет в вакуумной установке термического напыления УВН-5М. При этом сразу же формировались измерительные холловские зонды, а также токоподводящие зонды и зонды для измерения электропроводности. Примерная толщина пленки задавалась параметрами процесса напыления (температура испарителя, температура подложки, время открытия заслонки и т.д.) и контролировалась кварцевым измерителем толщины. Внешний вид полученных образцов с измерительными зондами и контактными площадками представлен на рис. 1.

Для надежности прижимных измерительных контактов, проводили дополнительное напыление меди на контактные площадки через специальный трафарет.

Примененный метод одновременного формирования образца и холловских зондов позволяет исключить проблему контактных шумов, что повышает разрешающую способность метода эффекта Холла. Неизбежно возникающие при этом напряжения неэквипотенциальности вычитаются по известной методике [4] по результатам измерений при двух противоположных направлениях тока через образец.

Для исследований были изготовлены пять образцов пленок меди на поликорových подложках, применяемых в радиоэлектронной промышленности для формирования гибридных, пленочных микросхем и микросборок. Подложки перед напылением подвергались плазмохимической чист-

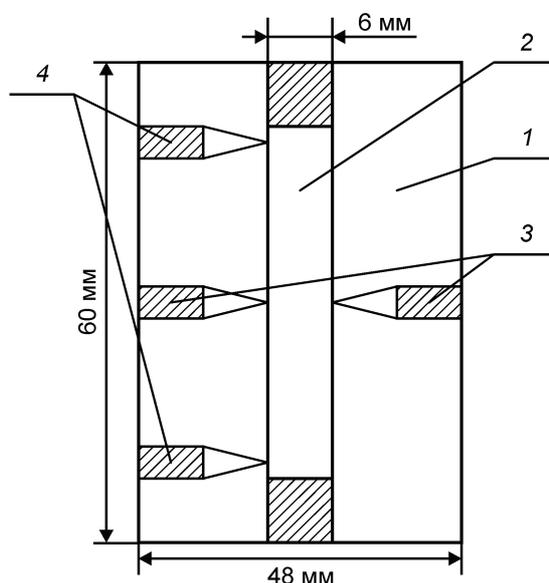


Рис. 1. Внешний вид полученных образцов. 1 – подложка, 2 – образец, 3 – зонды для измерения ЭДС Холла, 4 – зонды для измерения электропроводности

ке в серийной установке «Плазма 600». В таблице приведены значения напряжений Холла при комнатной температуре, полученные в этих образцах при индукции магнитного поля B и тока через образец I , а также значения толщины пленок $d_{МСЭ}$ рассчитанные по модели свободных электронов по известной формуле:

$$d_{МСЭ} = \frac{IB}{enU_x} \quad (1)$$

где U_x – измеренное напряжение Холла, n – концентрация электронов проводимости в меди, рассчитанная из теории свободных и независимых электронов: $n = \frac{N_A}{A} \rho$, где ρ – плотность меди.

По нашим вычислениям $n = 8,46 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, в [5] приводится величина $8,47 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$.

Таблица

Сводная таблица экспериментальных данных

| № образца | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $U_{\text{Холла}}$, мВ | 0,041 | 0,037 | 0,031 | 0,024 | 0,022 |
| I , мА | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| B , Тл | 1,14 | 1,14 | 1,14 | 1,14 | 1,14 |
| $d_{\text{МСЭ}}$, нм | 147 | 161 | 195 | 250 | 274 |
| $d_{\text{микро}}$, нм | 120 | 150 | 180 | 220 | 250 |

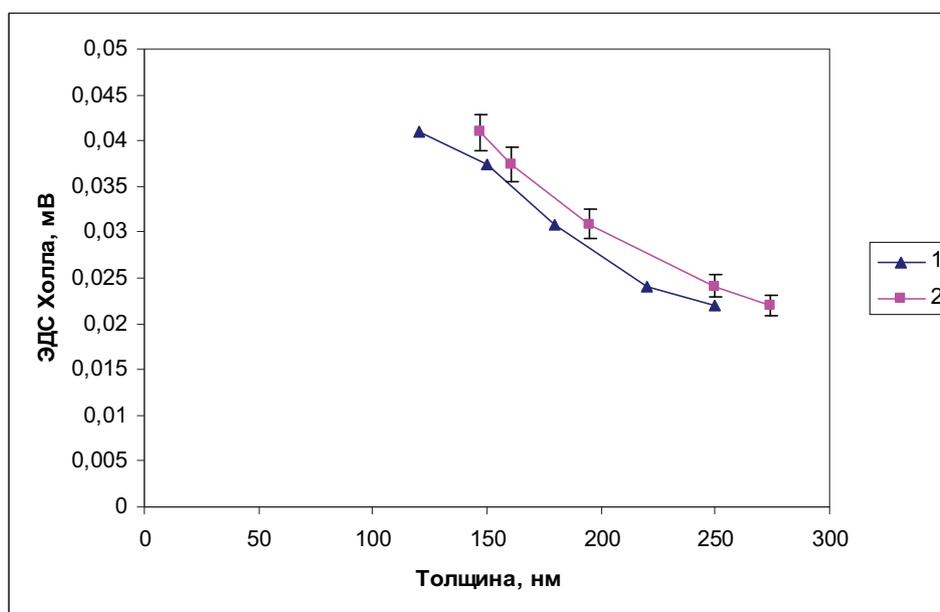
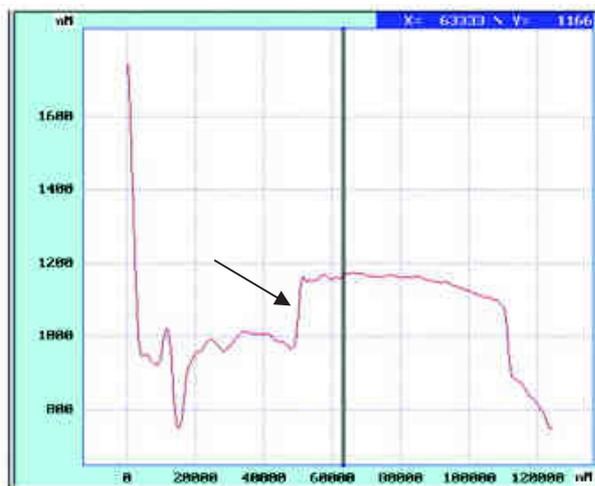


Рис. 2. Зависимость ЭДС Холла от толщины образцов
1 – график от измеренной толщины, 2 – график от рассчитанной толщины по МСЭ

Толщину исследуемых пленок измеряли с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Pro P47. Для этого в трех местах образца делались тонкие сплошные (до подложки) царапины, вблизи которых сканировал зонд микроскопа, что позволило измерить толщину пленки и оценить шероховатость подложки. Усредненные значения толщины образцов, измеренные с помощью микроскопа $d_{\text{микро}}$ приведены в таблице. На рис. 3 и 4 приведены фрагменты результатов сканирования поверхности двух образцов. Стрелкой обозначен скачок, соответствующий толщине пленки. Сплошная вертикальная линия показывает линию среза для отображения дополнительных данных в интерфейсе микроскопа.

Результаты измерения средней толщины зондовым сканирующим микроскопом приведены в таблице ($d_{\text{микро}}$).

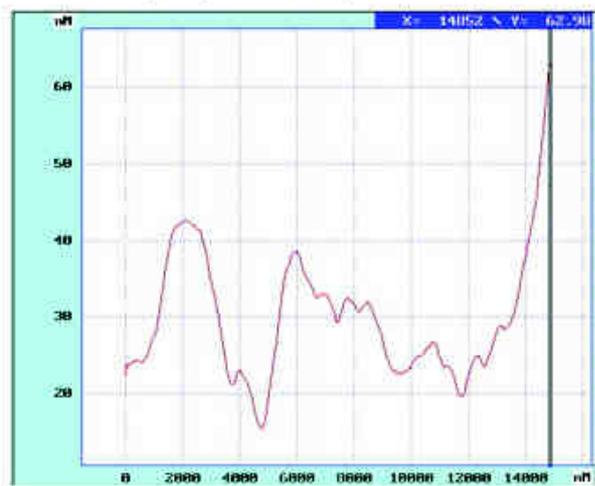
На рис. 2 построена зависимость напряжения Холла от измеряемой толщины и от толщины рассчитанной по модели свободных и независимых электронов.



Примерная толщина 180 нм



Примерная толщина 220 нм



Шероховатость образца ~ 40 нм



Шероховатость образца ~ 40 нм

Рис. 3. Образец № 3

Рис. 4. Образец № 4

В целях согласования эксперимента и модели свободных электронов мы предлагаем рассматривать образец как слоистую модель, которая с одной стороны имеет границу раздела металл-вакуум, а с другой стороны металл-диэлектрик.

На рис. 5 представлена эта модель.

Так как с обеих сторон образца имеются шероховатости, то в приграничной зоне электроны проводимости будут рассеиваться на дефектах, дислокациях. На границе раздела металл-диэлектрик будет возникать дополнительный потенциал. Все это будет обуславливать уменьшение ЭДС Холла, формируемой в переходном слое.

Для объяснения расхождения графиков зависимости в работе предложена качественная модель переходного слоя между подложкой и пленкой, распространяющейся в область металлической пленки.

В области переходного слоя подвижность электронов существенно ниже по сравнению с объемом пленки, по этому вкладом переходного слоя в эффект Холла мож-



Рис. 5. 1 – Реальная толщина образца, 2 – толщина, рассчитанная по МСЭ, 3 – внешний оксидный слой, 4 – переходный слой

но пренебречь. Если исключить из геометрической толщины пленки переходный слой, тогда графики на рис. 1 совпадут.

Также модель отвечает физической реальности электронного процесса и учитывает особенности кристаллизации пленок на поликоре при термовакуумном способе напыления.

Выводы и обсуждения

Расхождение толщин пленки измеренной прямым методом на сканирующем зондовом микроскопе и вычисленной по эффекту Холла на основе модели свободных электронов на наш взгляд можно устранить, если применить модель переходного слоя на границе подложка-пленка (рис. 3). Особенность этого слоя – наличие высокой концентрации дефектов на границе слоя со стороны подложки (шероховатость керамической поверхности, последствия термоударов при напылении) так и со стороны металла (эпитаксиальный эффект, дислокации несоответствия, упругие напряжения, сильно неравновесные условия кристаллизации на пористой подложке). Высокие концентрации структурных дефектов в переходном слое существенно уменьшают среднюю длину свободного пробега электронов по сравнению с основным объемом пленки. Если пренебречь вкладом в эффект Холла переходного слоя, то эффективную толщину рассчитанную по модели свободных электронов можно совместить с измеренной геометрической. При этом получается физически разумная толщина переходного слоя: близкая к длине свободного пробега в кристаллах меди (39 нм) и величине шероховатости подложки.

Литература

1. Окулов, В.И. Поверхностное рассеяние электронов проводимости и кинетические явления в металлах / В.И. Окулов, В.В. Устинов // ФНТ. – 1979. – Т. 5, № 3. – С. 213–252.
2. Liu, H.-D. / H.-D. Liu, Y.-P. Zhao, G. Ramanath *et al.* // Thin Solid Films. – 1 March 2001. – V. 384, № 1. – P. 151–156.
3. Соловьев, А.А. Постоянная Холла в тонких пленках ГЦК металлов / А.А. Соловьев, В.М. Березин, М.А. Ермакова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2007. – Вып. 9, №19(91). – С. 82–85.
4. Кучис Е.В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования / Е.В. Кучис. – М.: Радио и связь, 1990 – 264 с.
5. Ашкрофт Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин – М.: Мир, 1979. – Т. 1. – С. 43–69.

Поступила в редакцию 28 мая 2008 г.

FREE-ELECTRON MODEL APPLYING TO THE THIN COPPER FILMS ON THE ALUMINA CERAMIC SUBSTRATES

The authors made an experiment of the Hall effect with the thin copper films on the alumina ceramic substrates. They describe the model which coordinates the experimental and coordinated data.

Keywords: thin films, copper, alumina ceramic substrate, Hall effect, free-electron model.

Solovyev Anatoly Anatolievich – Post-Graduate Student, Instrument Production Technique Department, South Ural State University.

Соловьев Анатолий Анатольевич – аспирант, кафедра технологии приборостроения, Южно-Уральский государственный университет.
e-mail: toliksol@gmail.com

Berezin Vladimir Mikhailovich – Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Instrument Production Technique Department, South Ural State University.

Березин Владимир Михайлович – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра технологии приборостроения, Южно-Уральский государственный университет.
e-mail: bvm@susu.ac.ru

АНОМАЛЬНЫЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ОДНОСТЕНОЧНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

А.М. Суворова, А.В. Лапаник, В. Хаазе, Ф.В. Подгорнов

В настоящей работе впервые представлены результаты исследования диэлектрических свойств сегнетоэлектрических жидких кристаллов (СЖК) допированных хиральными одностеночными углеродными нанотрубками (ОУНТ). Показано что введение в образец даже малого количества нанотрубок (0,01 вес. %) приводит к существенному снижению величины как действительной, так и мнимой части диэлектрической проницаемости. Данный эффект может быть объяснен захватом делокализованными π электронами примесных ионов и вызванное этим эффектом уменьшение как индуцированной поляризации ЖК, так и электропроводности.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, диэлектрическая проницаемость, углеродные нанотрубки, диэлектрическая спектроскопия.

Введение

Модификация физических свойств жидких кристаллов (ЖК) при помощи наноматериалов представляет собой новое направление в физике конденсированного состояния и открывает новые области применения ЖК в системах отображения информации (ЖК-дисплеи), пространственно временных модуляторах оптического излучения, системах адаптивной оптики, и т.д. Среди всех нанообъектов, исследованных в данной междисциплинарной области, углеродные нанотрубки обладают наиболее уникальным набором физических свойств необходимых для эффективной модификации параметров ЖК. Например, механические и электрические свойства одностеночных углеродных нанотрубок (ОУНТ) чрезвычайно чувствительны к свойствам окружающего материала или среды. Данные эффекты являются следствием большой площади контакта ОУНТ с окружающим материалом и контактом делокализованных π электронов ОУНТ с его молекулами. Недавно, в статье [1], было показано, что гидродинамический поток ионной или полярной жидкости приводит к генерации электрического напряжения в данных жидких нанокompозитах на основе ОУНТ. Компьютерное моделирование на основе приближения Хартри–Фока [2] показало, что присутствие иона вблизи поверхности ОУНТ приводит к передаче заряда от этого иона к нанотрубки и электростатическому взаимодействию данного иона с делокализованными π электронами.

В работах Диркинга [3] и Линча [4] было доказано, что при добавлении углеродных нанотрубок в нематический жидкий кристалл, ОУНТ выстраиваются параллельно директору ЖК. В то же самое время электрооптические свойства ЖК/ОУНТ нанокompозитов являются объектом противоречивых дискуссий [5, 6] и их исследование до сих пор находится в начальной стадии. На данный момент предложены два подхода объясняющие особенности электрооптического переключения в жидкокристаллических нанокompозитах. Первый из них основан на предположении о ключевой роли захвата ионов углеродными нанотрубками. В рамках данного подхода в работе [7] показано, что остаточное постоянное электрическое напряжение в ячейках заполненных ЖК нанокompозитом существенно меньше, чем в случае не допированного ЖК. В работах [8] также было показано, что допирования нематических жидких кристаллов углеродными нанотрубками переход Фредерикса и ширина гистерезисной петли электрооптического отклика могут быть существенно снижены при приложении постоянного управляющего напряжения. В рамках другого подхода авторы работы [9] предположили, что улучшение параметров электрооптического переключения ЖК нанокompозитов вызвано увеличением их диэлектрической анизотропии и уменьшением вращательной вязкости.

Как видно из вышеприведенного обзора, до настоящего времени исследования в данной области были сконцентрированы на нематических жидкокристаллических нанокompозитах, помещенных в толстые ячейки (по отношению к длине свободного пробега ионов) с величиной

зазора $d \sim 10$ мкм. Однако, влияние углеродных нанотрубок на электрооптические и диэлектрические свойства сегнетоэлектрических жидких кристаллов (СЖК) должно быть более выраженным и до сих пор не исследовалось. Предпосылкой для такого предположения является тот факт, что СЖК используются обычно в очень тонких ячейках ($d \sim 1$ мкм), а концентрация ионов (а, следовательно, и электропроводность) в них, как правило, на порядок больше чем в нематиках. Поэтому, если ОУНТ действительно захватывают ионы, то должно наблюдаться существенное изменение диэлектрических свойств СЖК при допировании их нанотрубками. Целью настоящей работы является проверка данной гипотезы.

Эксперимент

Для решения поставленной задачи была разработана серия СЖК смесей (LNTS1, LNTS2 и LAHS2) со значениями спонтанной поляризации лежащими в широком диапазоне (от 20 нК/см² до 100 нК/см²) и широким интервалом существования SmC^* фазы (к сожалению, в ходе эксперимента невозможно было измерить фазовый переход из SmC^* в кристаллическую фазу, так как отсутствовала система охлаждения ячейки). Шаг геликоида для всех используемых смесей превышал 8 мкм.

Таблица 1

| Параметры исследуемых СЖК смесей | | | |
|----------------------------------|-------------------------|---|---------------------------|
| СЖК смесь | Фазовые переходы, °C | Спонтанная поляризация P_s , нК/см ² | Угол наклона θ , ° |
| LAHS2 | $SmC^* - 62.5$ °C – Iso | 42 | 22 |
| LNTS1 | $SmC^* - 57$ °C – Iso | 20 | 21 |
| LNTS2 | $SmC^* - 63$ °C – Iso | 100 | 25 |

Для приготовления нанокомпозигов углеродные нанотрубки смешивались с ацетоном, и полученная суспензия подвергалась ультразвуковой обработке в течение 8 часов. После этого, в данный раствор добавлялся СЖК и механически перемешивался, после чего ацетон выпаривался. Для чистоты эксперимента ацетон также добавлялся и в недопированную СЖК смесь.

Измерения, выполненные по динамическому рассеянию света, позволяют оценить концентрацию нанотрубок в полученных образцах приблизительно равной 0,01 весовых процента. К сожалению, точную концентрацию нанотрубок, в данных материалах, не удалось пока точно измерить никому. Стустки нанотрубок удалялись из нанокомпозигов автоматически при заполнении ЖК ячеек, а их отсутствие проверялось при помощи поляризационного микроскопа. Структурные, термодинамические и электрооптические измерения не выявили влияния нанотрубок на основные характеристики СЖК (температуры фазовых переходов, толщину смектических слоев, спонтанную поляризацию и угол наклона молекул).

Для измерения диэлектрических спектров применялись стеклянные ячейки с толщиной зазора 2 мкм. Поверхности стеклянных подложек используемых для их изготовления обрабатывались специальным образом, чтобы получить планарную ориентацию СЖК.

Экспериментальные результаты и обсуждения

Диэлектрические спектры СЖК/ОУНТ нанокомпозигов измерялись с помощью измерителя импеданса HP/Agilent 4192A управляемого персональным компьютером. Температура ячеек контролировалась котроллером температуры фирмы Eurotherm с точность 0,2 °C. Диэлектрические измерения проводились в интервале частот от 100 Гц до 1 МГц. Амплитуда осциллирующего напряжения прикладываемого к ячейкам для измерений была равна 100 мВ, что ниже порога переключения вектора спонтанной поляризации СЖК. Как показано на рис. 1, для всех трех отобранных ЖК материалов наблюдается уменьшение как действительной ($Re \epsilon$) так и мнимой ($Im \epsilon$) части диэлектрической проницаемости. Несмотря на то, что на данном рисунке представлены диэлектрические спектры только при температуре 35 °C, подобная зависимость наблюдается во всем температурном интервале существования SmC^* фазы исследуемых материалов.

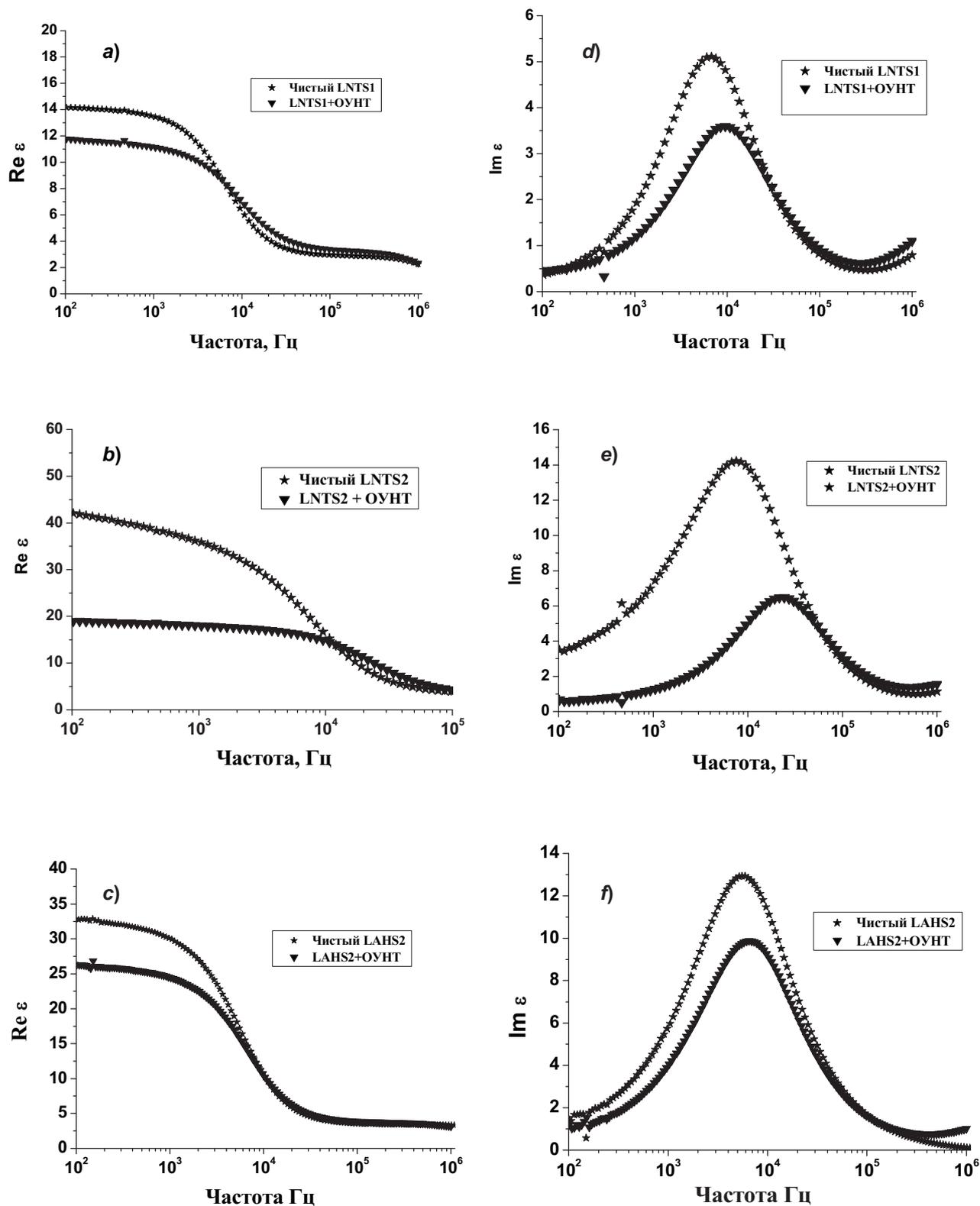


Рис. 1. Спектр эффективной диэлектрической проницаемости исследуемых образцов: a, b, c – действительная часть эффективной диэлектрической проницаемости (LNTS1, LNTS2, LAHS2), d, e, f – мнимая часть эффективной диэлектрической проницаемости (LNTS1, LNTS2, LAHS2). Толщина слоя СЖК – 2 микрометра. Температура – 35 °С

В соответствии с моделью Максвелла–Гарнета, диэлектрическая проницаемость нанокomпозитных материалов должна увеличиться

$$\varepsilon \approx \varepsilon_{LC}(1 + 3f_{SWCNT}), \quad (1)$$

где f_{SWCNT} – объемная доля нанотрубок (здесь сделано предположение, что f_{SWCNT} – является малой величиной, а $\varepsilon_{LC} \ll \varepsilon_{SWCNT}$).

Однако из за захвата ионов углеродными нанотрубками их концентрация первых становится меньше, чем в недопированном образце, что должно приводить к уменьшению мнимой части эффективной диэлектрической проницаемости и, соответственно, к уменьшению диэлектрических потерь. Данное предположение подтверждается результатами диэлектрических измерений. Действительно, на рис. 1 (*d, e, f*) представлены спектры мнимой компоненты эффективной диэлектрической проницаемости, как для случая чистого материала (обозначены звездочками), так и для допированного (обозначены перевернутыми треугольниками). Из этих спектров видно, что мнимая часть диэлектрической проницаемости снижается при допировании всех образцов СЖК нанотрубками.

Данный эффект можно объяснить следующим образом: присутствие ионов приводит к появлению дополнительной электрической поляризации образца благодаря пространственному разделению зарядов во внешнем электрическом поле, что и вызывает изменение величины эффективной диэлектрической проницаемости.

Выражение для пространственно усредненного вектора дополнительной поляризации можно записать в следующем виде [10]:

$$\bar{P}(t) = e^{i\omega t} \frac{1}{d} \int_0^d z \rho(z) dz, \quad (2)$$

где d – толщина ячейки, ρ – амплитуда плотности ионов, ω – частота приложенного поля. Вклад этой дополнительной поляризации значительно более выражен для недопированных образцов из-за более высокой концентрации ионов. В результате, действительная часть эффективной диэлектрической проницаемости для чистых образцов существенно выше, чем для допированных ОУНТ (не смотря на высокую диэлектрическую проницаемость нанотрубок). Кроме этого, диэлектрические измерения также выявили увеличения частоты релаксации голдстоуновской моды при добавлении ОУНТ в СЖК. Данный эффект будет описан в следующей статье.

Заключение

В представленной статье были впервые представлены результаты систематического исследования влияния хиральных одностеночных углеродных нанотрубок на диэлектрические свойства сегнетоэлектрических жидких кристаллов.

Наиболее значимым результатом данной работы является существенное снижение как действительной так и мнимой частей диэлектрической проницаемости при допировании сегнетоэлектрических жидких кристаллов хиральными одностеночными углеродными нанотрубками.

Полученный эффект может быть объяснен захватом ионов углеродными нанотрубками. Благодаря этому уменьшается как проводимость СЖК материалов, так и их ионная поляризация.

Благодарности

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку следующим организациям и фондам: ИНТАС (грант YSF № 05-109-4685), Министерству образования и исследований ФРГ и Германскому аэрокосмическому агентству (грант ВМБФ/DLR 05/07). Авторы также выражают благодарность Проф. Ф. Рот (Институт Макса Планка, Штутгарт, Германия) за предоставленные одностеночные углеродные нанотрубки, Др. Н. Коллингс (Кэмбриджский Университет, Великобритания), Проф. Р. Якоби (Технический Университет Дармштадта, Германия), Др. А. Миккулько (Ягилонский Университет, Польша) за ценные замечания и обсуждения.

Литература

1. Ghosh, S. Carbon Nanotube Flow Sensors/ S. Ghosh, A.K. Sood, N. Kumar // Science – 2003. – V. 299, № 5609. – P. 1042–1044.

2. Ghosh, S. Strains induced in carbon nanotubes due to the presence of ions: Ab initio restricted Hartree–Fock calculations / S. Ghosh, V. Gadagkar, A.K. Sood // *Chemical Physics Letters* – 2005. – V. 406, № 1–3. – P. 10–14.
3. Dierking, I. Liquid crystal-carbon nanotube dispersions / I. Dierking, G. Scalia, P. Morales // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 97 – P. 044309.
4. Lynch, M.D. Organizing carbon nanotubes with liquid crystals / M.D. Lynch, D.L. Patrick // *Nano Lett.* – 2002. – V. 2, № 11 – P. 1197–1201.
5. Huang, C.Y. Electrical-field effect on carbon nanotubes in a twisted nematic liquid crystal cell / C.Y. Huang, H.C. Pan // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89 – P. 056101.
6. Jeon, S.Y. Comment on electrical-field effect on carbon nanotubes in a twisted nematic liquid crystal / S.Y. Jeon, S.H. Lee, Y.H. Lee // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 056102.
7. Baik, I. Effects of carbon nanotubes on electro-optical characteristics of liquid crystal cell driven by in-plane field / I. Baik, S.Y. Jeon, S. H. Lee *et al.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 87. – P. 263110.
8. Chen, H.Y. Electro-optical characteristics of a twisted nematic liquid-crystal cell doped with carbon nanotubes in a DC electric field / H.Y. Chen, W. Lee // *Opt. Rev.* – 2005. – V. 12, № 3 – P. 223–226.
9. Huang, C.H. Electrooptical responses of carbon nanotube-doped liquid crystal devices / C.H. Huang, C.Y. Hu, H. C. Pan *et al.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2005.– V. 44, № 11 – P. 8077–8081.
10. Dhara, S. Ionic contribution to the dielectric properties of a nematic liquid crystal in thin cells / S. Dhara, N.V. Madhusudana // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 90, № 7 – P. 3483–3488.

Поступила в редакцию 14 января 2008 г.

IRREGULAR DIELECTRIC RESPONSE OF THE FERROELECTRIC LIQUID CRYSTALS DOPED WITH THE SINGLE-WALL CARBON NANOTUBES

This is the first time when the authors present the research results of the dielectric qualities of the ferroelectric liquid crystals (FLC) doped with the chiral single-wall carbon nanotubes (SWCN). They show that injection even of the small amounts of the nanotubes (0,01 %) leads to the considerable decrease of the real and imaginary electric permittivity. The effect can be explained by capture of the doped ions by the delocalized π electrons and the decrease both the LC induces polarization and electric conductivity caused by this effect.

Keywords: liquid crystals, dielectric permittivity, carbon nanotubes, dielectric spectrography.

Suvorova Anastasia Mikhailovna – Post-Graduate Student, Optics and Spectral Analysis Department, South Ural State University.

Суворова Анастасия Михайловна – аспирант, кафедра оптики и спектроскопии, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: suvorova@physicon.susu.ac.ru

Lapanik Artem Valerievich – Post-Graduate Student, Eduard Cintel Institute of Nonorganic and Physical Chemistry, Darmstadt University of Technology, Germany.

Лапаник Артем Валерьевич – аспирант, институт неорганической и физической химии им. Эдуарда Цинтеля, Технический университет Дармштадта, Германия.

Haaze V. – Prof. Dr.rer.nat, Eduard Cintel Institute of Nonorganic and Physical Chemistry, Darmstadt University of Technology, Germany.

Хаазе В. – Prof. Dr.rer.nat, Институт неорганической и физической химии им. Эдуарда Цинтеля, Технический университет Дармштадта, Германия.

email: haase@chemie.tu-darmstadt.de

Podgornov Fyedor Valerievich – Dr. rer. nat, Optics and Spectral Analysis Department, South Ural State University.

Подгорнов Федор Валерьевич – Dr. rer. nat, кафедра оптики и спектроскопии, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: fedor@physicon.susu.ac.ru

КОЛЕБАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ

Н.А. Бахарев, Ю.Я. Бобыренко

Методом термометрии и потенциометрии изучено поведение окислительно-восстановительного потенциала в реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде. В конце процесса величина потенциала испытывает колебания. Колебаниям способствуют небольшой избыток щавелевой кислоты, невысокая кислотность среды и невысокие температуры. Солевые добавки искажают форму колебаний.

Ключевые слова: кинетика, редокс-потенциал, колебания, щавелевая кислота, перманганат калия.

Введение

Реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде широко известна [1, 2] в исследовательской и учебной практике, и, тем не менее, она время от времени оказывается в поле зрения различных исследователей. Причина тому – своеобразие свойств двух главных участников реакции – щавелевой кислоты и перманганата калия. Недаром в старых руководствах по химии в качестве синонима к словам «перманганат калия» используется такой термин, как «хамелеон». В старых руководствах по аналитической химии описан еще один любопытный, но забытый факт [2]. Свежеприготовленные растворы перманганата калия, щавелевой и серной кислот высокой степени чистоты могут не реагировать друг с другом в течение нескольких часов после смешивания. Лабораторная пыль, ворсинки бумаги служат активными инициаторами начала процесса.

Новый и более современный интерес к реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия обусловлен тем, что соединения марганца и щавелевая кислота часто оказываются участниками популярных в новейшей химии колебательных реакций [3–6]. Участие в этих реакциях щавелевой кислоты интересно, прежде всего, потому, что щавелевая кислота не способна поглощать галогенид-ионы. А их поглощение обычно рассматривается как существенный момент организации химических колебаний, где галогенид-ионы выполняют роль переключателей направлений химического процесса.

В работах [7, 8] установлен еще один интересный экспериментальный факт в этой старой и всем известной реакции. А именно, в самом конце реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде наблюдается кратковременный всплеск окислительно-восстановительного потенциала системы. Т.е., в течение почти всего процесса окисления щавелевой кислоты величина окислительно-восстановительного потенциала смеси практически не меняется, и только в самом конце окисления, когда наблюдается большой или небольшой скачок температуры, отмечающий завершение процесса, величина окислительно-восстановительного потенциала вдруг подскакивает на 15–90 мВ, а затем постепенно уменьшается. В данной работе сделана попытка исследования обнаруженного эффекта.

Методика исследования

Методика проведения опытов описана ранее [7, 8]. Реактивы имели квалификацию «ХЧ» и «ЧДА» и использовались без дополнительной очистки или перекристаллизации. Опыты проводили в стеклянном дьюаровском сосуде объемом 200 мл, снабженном стеклянной мешалкой (60 об/мин). Объем реакционной смеси составлял 100 мл. В сосуд были опущены термометр с ценой деления 0,1 градуса, платиновый электрод (платиновая пластинка размером 0,8×0,4 см) и солевой мостик хлорсеребряного электрода. Регистрацию ЭДС между платиновой пластинкой и хлорсеребряным электродом проводили каждые 15 сек с помощью рН-милливольтметра с ценой деле-

ния 5 мВ. Погрешность определения ЭДС составляла 5 мВ. Так как величина потенциала хлорсеребряного электрода постоянна, то измеряемая таким путем величина разности потенциалов отражает величину ЭДС системы платиновый-хлорсеребряный электроды, которая изменяется только в том случае, если изменяется потенциал платинового электрода. А величина потенциала платинового электрода определяется окислительно-восстановительным потенциалом реагирующей смеси. Таким образом, приводимые в экспериментальной части данные о величинах ЭДС системы отражают ход величины окислительно-восстановительного потенциала реакционной смеси. Термометр контролировал ход окисления щавелевой кислоты перманганатом калия. При этом общее изменение температуры за все время процесса не превышало 1,8 градусов и не оказывало существенного влияния на скорость реакции. Ввиду особенностей поведения растворов перманганата калия, каждая схожая серия экспериментов выполнена с использованием раствора одного и того же приготовления.

Результаты и их обсуждение

В первой серии опытов изучалось поведение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП, или точнее, величины ЭДС) при вариации концентрации перманганата калия от 0,007 М до 0,014 М и при постоянстве концентрации щавелевой кислоты. Малое содержание перманганата калия отвечает его недостатку, большое содержание – его избытку, если иметь в виду реакцию:



Из данных рис. 1 видно, что при малом содержании перманганата калия всплеск потенциала практически не заметен. В конце реакции обнаруживается глубокий спад окислительно-восстановительного потенциала. Увеличение концентрации перманганата калия существенно увеличивает всплеск ОВП, затем (при еще больших концентрациях перманганата калия) он становится менее выразительным, однако величина потенциала после всплеска и некоторого спада может снова увеличиваться.

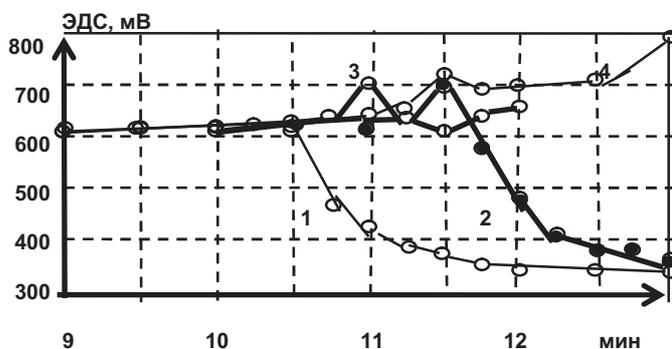


Рис. 1. Зависимость ЭДС системы от времени при концентрациях раствора перманганата калия, равных 0,007 (1), 0,0082 (2), 0,0085 (3) и 0,014 М (4). Концентрация щавелевой кислоты 0,0238 М, серной 0,25 М, температура 21 °С

Следовательно, в конце реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия можно ожидать появления хорошо проработанной синусоиды для изменения величины окислительно-восстановительного потенциала (см., например, кривую 3, рис. 1).

Анализ кривых изменения величин ЭДС при разных значениях кислотности среды показал, что понижение кислотности среды способствует более заметной проработанности нижнего фрагмента синусоиды. Поэтому в последующих опытах концентрация серной кислоты была снижена до 0,1 М. При этом изменения количественных соотношений между перманганатом калия и щавелевой кислотой проводили не вариацией количеств перманганата калия, а вариацией количеств щавелевой кислоты, что оказалось несколько удобнее в экспериментальном смысле.

Как видно, при пониженной концентрации серной кислоты (до 0,1 М) и небольшом избытке щавелевой кислоты изменение потенциала с течением времени становится более похожим на полноценную синусоиду (см. рис. 2, кривая 3), т.е. наблюдается подъем потенциала, его спад и снова подъем.

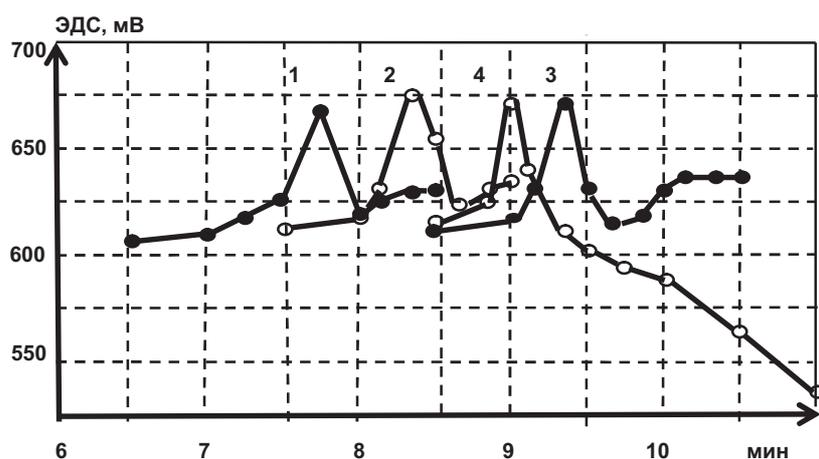


Рис. 2. Зависимость ЭДС системы от времени при концентрациях щавелевой кислоты, равных 0,0268 (1), 0,0270 (2), 0,0287 (3) и 0,0295 М (4). Концентрация перманганата калия 0,01 М, серной кислоты 0,1 М, температура 26,5 °С

Более широкая амплитуда колебаний видна на рис. 3, где помимо понижения содержания серной кислоты и небольшого избытка щавелевой кислоты еще и понижена температура реакции.

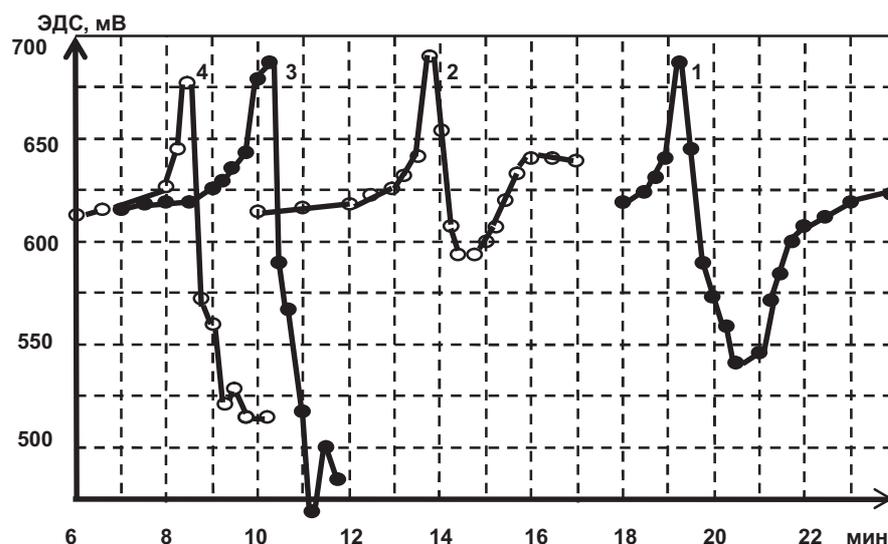


Рис. 3. Зависимость ЭДС системы от времени в присутствии различных добавок: 1 – без добавок, 2 – 0,001 М сульфата марганца(II), 3 – 0,001 М сульфата олова(II), 4 – 0,001 М иодида калия.

Концентрация щавелевой кислоты 0,0276 М, серной кислоты 0,1 М, перманганата калия 0,01 М, температура в начале опыта 17,7 °С

На кривой 1 рис. 3 виден хорошо проработанный подъем ЭДС и глубокий спад с последующим новым подъемом и остановкой. Введение в смесь небольших количеств сульфата марганца (кривая 2) в целом сохраняет синусоидальный ход ЭДС в конце процесса, сдвигая всю синусоиду влево, что и понятно, так как сульфат марганца является одним из ускорителей этой реакции. Введение таких добавок, как сульфат олова или иодид калия также сдвигает всплеск потенциала влево, но при этом практически исчезает нижняя часть синусоиды. Многие другие добавки (здесь не показаны), ускоряющие или замедляющие окисление щавелевой кислоты, влияют главным образом на нижнюю часть синусоидальной кривой. Таким образом, факторами «хорошего» колебания в конце процесса являются небольшой избыток одного из реагентов, пониженная кислотность среды, невысокая температура и отсутствие посторонних примесей.

Обратим внимание на одну особенность реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде. В течение практически всего окислительно-восстановительного процесса величина ОВП не меняется или несколько растет. И это странно! Аналогичные опыты по

окислению муравьиной кислоты показывают небольшое монотонное уменьшение величины ОВП с первых минут реакции. Завершение процесса проявляется резким падением величины ОВП. Постоянство или рост потенциала при окислении щавелевой кислоты перманганатом калия позволяет предположить, что в этом случае возникает более сильная окислительная система, чем система $\text{KMnO}_4 / \text{MnSO}_4$. В работе [6] высказано предположение, что такими более сильными окислителями могут быть системы $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$, $\text{MnO}_4^{2-} / \text{MnO}_2$ и даже система $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ с более высокими окислительно-восстановительными потенциалами. В то же время известно [9], что при окислении щавелевой кислоты имеет место образование некоторых радикальных форм оксида углерода, обладающих высокой восстановительной способностью. Все это приводит к выводу о том, что достаточной ясности в понимании причин подъемов и спадов величин окислительно-восстановительного потенциала в конце реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия не существует. Требуется дополнительные эксперименты и математическое моделирование всех стадий процесса.

Заключение

Исследованы колебания окислительно-восстановительного потенциала системы в классической реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде. Установлено, что с начала реакции и практически до ее конца величина потенциала почти не меняется, а в самом конце окисления появляются колебания окислительно-восстановительного потенциала, иногда образующие полную синусоиду. Наиболее сильно колебания проявляются при концентрации серной кислоты порядка 0,1 М, небольшом избытке щавелевой кислоты и при невысоких температурах. Показано, что на форму колебаний определенное влияние оказывают различные солевые добавки, искажающие почти правильную синусоиду.

Литература

1. Бабко, А.К. Количественный анализ / А.К. Бабко, И.В. Пятницкий. – М.: Высшая школа, 1968. – 495 с.
2. Тананаев, Н.А. Объемный анализ / Н.А. Тананаев. – Свердловск-Москва: ГОНТИ, 1939. – С. 322.
3. Филд, Р. Колебания и бегущие волны в химических системах / Р. Филд, М. Бургер. – М.: Мир, 1988. – 720 с.
4. Sevcik, P. Stirring rate effect in the closed, batch Belousov-Zhabotinsky system with oxalic acid / P. Sevcik, L. Adamcikova // J. Chem. Phys. – 1989. – Т. 91, № 2. – С. 1012–1014.
5. Doone, C. Identification of colloidal $\text{Mn}(4+)$ in oscillatory reaction with KMnO_4 / C. Doone, F.W. Schwider // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Т. 115, № 21. – С. 9683–9686.
6. Бобыренко, Ю.Я. Влияние бихромат- и других ионов на колебания потенциала в реакции окисления щавелевой кислоты броматом / Ю.Я. Бобыренко, Е.В. Морозкина // Вестник ЧГПУ. Серия 4. Естественные науки. – 1999. – С. 118–124.
7. Бобыренко, Ю.Я. Термометрия и потенциометрия окисления щавелевой кислоты перманганатом калия / Ю.Я. Бобыренко, Н.А. Бахарев // Ученые записки естественно-технологического факультета ЧГПУ. Челябинск. – 2001. – С. 337–348.
8. Бобыренко, Ю.Я. Оценка энергии активации реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия / Ю.Я. Бобыренко // Вестник ЧГПУ. Серия 4. Естественные науки. – 2001. – С. 112–118.
9. Уотерс, У. Механизм окисления органических соединений / У. Уотерс. – М.: Мир, 1966. – 280 с.

Поступила в редакцию 14 апреля 2008 г.

OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL CHANGING DURING ETHANE DIACID OXIDATION WITH THE POTASSIUM PERMANGANATE

Using a thermometry and potentiometry methods the authors analyzed the oxidation-reduction potential changes during the reaction of the ethane diacid oxidation with the potassium permanganate in the acid. At the end of the reaction the potential value varies. It is caused by: small ethane diacid surplus, low medium acidity and low reaction temperature. The saline additions skew the mode shapes.

Keywords: kinetics, redox potencial, mode shapes, ethane diacid, potassium permanganate.

Bakharev Nikolaj Alekseevich – Cand.Sc. (Chemistry), Associate Professor, Chemistry and Methods of Teaching Chemistry Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Бахарев Николай Алексеевич – кандидат химических наук, доцент, кафедра химии и методики преподавания химии, Челябинский государственный педагогический университет.

Bobyrenko Yuriy Yakovlevich – Cand.Sc. (Chemistry), Associate Professor, Senior Research Scientist, Chemistry and Methods of Teaching Chemistry Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Бобыренко Юрий Яковлевич – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, кафедра химии и методики преподавания химии, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: bobirenko07@mail.ru

СВЕРХБЫСТРАЯ КОАГУЛЯЦИЯ И СВЕРХСТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСИЙ ОКСИДА ТИТАНА В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИОНОВ ТИТАНА (IV+)

Ю.Я. Бобыренко

Методом поточной ультрамикроскопии показано замедляющее действие оксикарбоновых кислот на коагуляцию дисперсий оксида титана в концентрированном растворе хлорида натрия. Установлено, что высокая стабилизация соседствует со сверхбыстрой коагуляцией коллоидов. Предложена идея теоретического обоснования последнего явления как броуновского движения, усиленного химическими процессами на поверхности коллоидных частиц.

Ключевые слова: коллоиды, агрегативная устойчивость, кинетика коагуляции, сверхбыстрый процесс, оксид титана.

Введение

Сверхбыстрая коагуляция была обнаружена нами около 25 лет назад и до сих пор не получила удовлетворительного теоретического объяснения [1–3]. Она наблюдалась в водных дисперсиях диоксида титана в присутствии растворимых соединений титана, циркония, железа и других металлов, способных к гидролизу. Она часто соседствует с чрезвычайно высокой агрегативной устойчивостью коллоидных дисперсий к действию индифферентных электролитов.

Недавно сверхбыстрая коагуляция была обнаружена другой группой исследователей в водных и водно-спиртовых дисперсиях кварца и вируса гриппа [4–6]. В этих опытах сверхбыстрая коагуляция также соседствует с высокой агрегативной устойчивостью коллоидов. Это указывает на достаточно широкий характер явления и на необходимость подробного его исследования.

В работе [7] установлено, что многоатомные спирты в системе дисперсный оксид титана – раствор хлорида натрия (0,6 М) замедляют коагуляцию, причем замедление в наибольшей степени проявляется в щелочной области. В присутствии дополнительных добавок тетрахлорида титана наблюдается как сверхбыстрая коагуляция, так и отчетливый переход к практически полной стабилизации системы, несмотря на высокий солевой фон. Данное явление обязано комплексообразованию многоатомных спиртов с ионами титана.

Среди карбоновых кислот известен ряд соединений, также склонных к образованию прочных комплексов с ионами титана(IV+). Это позволяет ожидать проявления эффекта стабилизации дисперсий в концентрированных растворах электролитов наряду со сверхбыстрой коагуляцией.

Методика исследования

В данной работе методом поточной ультрамикроскопии [8] исследована агрегативная устойчивость дисперсий диоксида титана (рутил) в 0,6 М растворе хлорида натрия в присутствии четырех карбоновых кислот с четырьмя углеродными атомами, но с разным числом карбоксильных и гидроксильных групп. Начальное содержание коллоидных частиц в дисперсии $1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$. Концентрация карбоновых кислот $1 \cdot 10^{-3}$ М. Концентрация тетрахлорида титана 10^{-4} М. Описание дисперсии оксида титана и методики опытов дано в [1–3, 8]. Экспериментальные данные по агрегативной устойчивости представлены в виде десятичного логарифма отношения числа частиц в дисперсии без добавок органических веществ к числу частиц в дисперсии с добавками органических веществ или органических веществ и растворимого хлорида титана через 5 часов после начала коагуляции. Следовательно, нулевая линия графика отвечает нормальной быстрой коагуляции, соответствующей уравнению Смолуховского. Ниже нулевой линии находится область медленной коагуляции, выше – область сверхбыстрой.

Результаты

Принято считать, что в концентрированных растворах электролитов коллоидные системы агрегативно неустойчивы. Рис. 1 показывает, что введение карбоновых кислот замедляет коагуляцию дисперсий оксида титана в концентрированном растворе соли. Масляная кислота (одна кар-

боксильная группа) наиболее сильно действует в щелочной области. Янтарная (две карбоксильные группы) действует как в кислой, так и щелочной, не замедляя процесс коагуляции в нейтральной области. Кислоты, содержащие помимо двух карбоксильных групп еще и гидроксильные (яблочная и винная), замедляют коагуляцию в широкой области pH. Это позволяет предполагать, что в данном случае имеет место комплексообразование между поверхностными атомами титана и молекулами кислот в растворе через окси-группы последних.

Более разнообразные эффекты отмечаются при введении в дисперсию, помимо карбоновых кислот, еще и растворимых соединений титана (IV+) – тетраоксида титана (рис. 2). Совместное присутствие масляной (или янтарной) кислоты и ионов титана вызывает эффективную стабилизацию коллоидной системы в кислой области (в области возможного образования продуктов гидролиза), и сверхбыструю коагуляцию в нейтральной и щелочной областях. Для этих двух кислот, не содержащих в своих молекулах окси-групп, зависимость устойчивости от pH среды в целом аналогична зависимости, наблюдавшейся для обычных дисперсий оксида титана [2, 3].

В коллоидной дисперсии, содержащей наряду с ионами титана (IV+) кислоты с окси-группами (яблочная и винная), практически во всей области pH наблюдается высокая степень агрегативной устойчивости. Очевидно, что комплексные соединения титана и этих карбоновых кислот эффективно препятствуют взаимной агрегации частиц.

Обсуждение

Наиболее загадочным в этих и в предыдущих опытах является, конечно, сверхбыстрая коагуляция. Она протекает со скоростью, в десятки раз превосходящей возможности обычного броуновского движения. В работах [4–6] основными факторами ускорения коагуляции считаются: захват молекулами растворенного вещества соседних коллоидных частиц (мостиковая флокуляция) и мозаичность в распределении электрических зарядов на их поверхности. Мы полагаем, что последний фактор не может дать значительного ускорения коагуляционного процесса вследствие отсутствия электростатического дальнего действия при высокой концентрации и индифферентного электролита и соответственно малой толщине двойного электрического слоя. Что же касается мостиковой флокуляции, то она молчаливо предполагает такие длины молекул коагулирующих соединений, которые в десятки раз превосходят размеры коллоидных частиц. Дополнительным возражением против мостиковой флокуляции может служить то соображение, что огромные размеры молекул должны быстро возникать в растворах соединений титана, циркония, кремния, железа и других элементов, где отчетливо наблюдается сверхбыстрая коагуляция. В то же время авторы [6] отвергают вероятность влияния диффузиофореза на кинетику коагуляции, предположенную нами ранее [1, 2]. В настоящее время мы полагаем, что диффузиофорез является лишь одним из возможных факторов ускорения коагуляции.

Такой подход был развит нами [9] на основе анализа модели Ланжевена [10], описывающей броуновское движение. Для величин сдвига коллоидных частиц при больших и малых временах

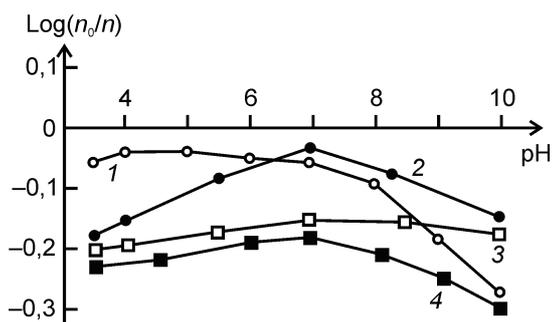


Рис. 1. Относительная скорость коагуляции в присутствии карбоновых кислот: 1 – масляная, 2 – янтарная, 3 – яблочная, 4 – винная

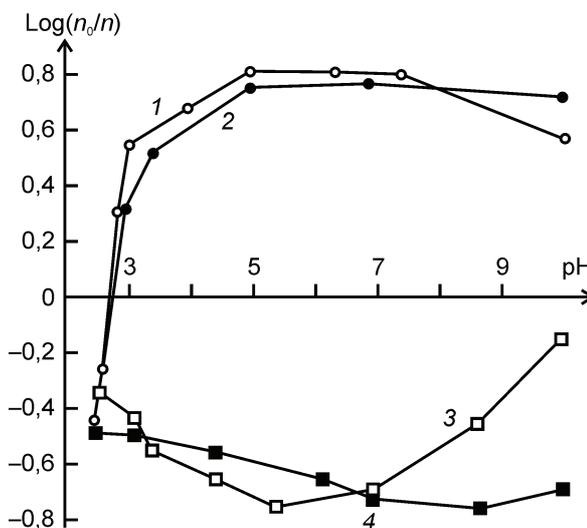


Рис. 2. Относительная скорость коагуляции в присутствии добавок тетраоксида титана и карбоновых кислот: 1 – масляная, 2 – янтарная, 3 – яблочная, 4 – винная

наблюдения вместо известных соотношений, связанных с именами Эйнштейна, Смолуховского и Ланжевена

$$x^2 = 2kTt/c \text{ и } x^2 = kTt^2/m,$$

где c – коэффициент вязкого трения, m – масса коллоидной частицы, T – температура, t – время, x – величина сдвига, были получены соотношения:

$$x^2 = (2kT + A)t/c \text{ и } x^2 = (2kT + A)t^2/2m,$$

где буквой A обозначена средняя энергия движущей силы, которая для обычного броуновского движения приравнивается нулю [10]. Она приравнивается нулю лишь потому, что речь идет о равновероятных ударах молекул среды, окружающих частицы, но не диффундирующих к ним. Однако при направленной диффузии вещества к поверхности коллоидной частицы приравнивать величину A нулю неверно. Диффузия с адсорбцией доставляют поверхности некоторое количество энергии. Если величина энергии, приносимая диффундирующими ионами, составит несколько десятков kT , то подвижность коллоидных частиц заметно увеличится. Вопрос заключается лишь в том – имеется ли такая возможность в случае гидролитического осаждения многовалентных ионов на поверхность коллоидных частиц? Ответ должен быть положительным. При диффузии гидролизующихся ионов на поверхность коллоидных частиц эти ионы передают частице не только кинетическую энергию своего собственного движения (как считается в обычной теории броуновского движения), но также и энергию образования химических связей между частицей и гидролизованным ионом, а также энергию кристаллизации осажденных на поверхности коллоидных частиц аморфных гидроксидов. Давно известно, что при кристаллизации аморфных гидроксидов выделяется теплота, достаточная для подъема температуры вещества на десятки и сотни градусов [11]. Это во много раз превышает энергию теплового движения. Выделение энергии, помимо заметной интенсификации броуновского движения, может усилить диффузиофорез и вызвать термофорез [12]. Такого рода явления еще больше увеличат интенсивность броуновского движения коллоидных частиц и существенно ускорят коагуляционный процесс. Другими словами, даже самая небольшая разность потоков диффузии к коллоидной частице внутри и вне зазора между частицами способна вызвать большую совокупность разнообразных процессов, увеличивающих скорость движения коллоидных частиц. Поэтому правильнее говорить не столько об особенностях диффузиофореза в условиях сверхбыстрой коагуляции, сколько об особенностях самого броуновского движения, осложненного химическими процессами на поверхности коллоидных частиц.

Данное заключение находится в согласии экспериментами автора [1], который, пытаясь наблюдать диффузиофорез, обнаружил резкое увеличение интенсивности движения частиц оксида титана при диффузии гидроксида натрия в дисперсию, содержащую растворимые гидролизующиеся ионы. Оно также согласуется с тем фактом [3], что при низких температурах в присутствии ионов алюминия коагуляция остается медленной, но превращается в сверхбыструю при повышении температуры, т.е. сверхбыстрая коагуляция имеет место тогда, когда гидролиз многовалентных ионов совершается без больших затруднений. При ослаблении гидролиза ослабевает и коагуляция.

Последнее соображение согласуется с результатами данного исследования. В присутствии карбоновых кислот, имеющих в своих молекулах окси-группы (яблочная или винная), совместное действие этих веществ и растворимой формы титана приводит к эффективной стабилизации коллоидной системы в широкой области pH, несмотря на высокое содержание индифферентного электролита – хлорида натрия. Вероятно, защитным действием обладают комплексные ионы частично гидролизованных форм титана и оксикарбоновых кислот. Высокая степень стабилизации позволяет утверждать, что образовавшиеся комплексные ионы обладают, к тому же, частично полимерным характером.

Литература

1. Бобыренко, Ю.Я. Сверхбыстрая коагуляция, вызванная гидролитическим осаждением / Ю.Я. Бобыренко // Коллоидный журнал. – 1983. – Т. 45, № 5. – С. 993–995.
2. Бобыренко, Ю.Я. Сверхбыстрая коагуляция в присутствии гидролизующихся соединений / Ю.Я. Бобыренко // Коллоидный журнал. – 1984. – Т. 46, № 4. – С. 758–760.

3. Бобыренко, Ю.Я. Стабилизация дисперсий оксида титана в концентрированных растворах электролитов / Ю.Я. Бобыренко // Коллоидный журнал. – 1987. – Т. 49, № 1. – С. 132–135.
4. Жуков, А.Н. Влияние состава водно-этанольных растворов на кинетику коагуляции суспензий плавленого кварца / А.Н. Жуков, Л.И. Ким, Ю.М. Чернобережский // Коллоидный журнал. – 2004. – Т. 66, № 4. – С. 491–496.
5. Жуков, А.В. Влияние способа приготовления и состава водно-этанольных дисперсий кремнезема на агрегативную устойчивость и кинетику коагуляции / А.В. Жуков, Л.И. Заверовская, Ю.М. Чернобережский // Коллоидный журнал. – 2006. – Т. 68, № 5. – С. 612–616.
6. Молодкина, Л.М. Особенности кинетики коагуляции дисперсий вируса гриппа / Л.М. Молодкина, Е.В. Голикова, Ю.М. Чернобережский // Коллоидный журнал. – 2006. – Т. 68, № 5. – С. 631–638.
7. Бобыренко, Ю.Я. Стабилизация дисперсий оксида титана комплексными соединениями многоатомных спиртов и титана(IV) / Ю.Я. Бобыренко // Коллоидный журнал. – 1990. – Т. 52, № 3. – С. 563–565.
8. Кудрявцева, Н.М. Изучение медленной коагуляции при помощи поточного ультрамикроскопа / Н.М. Кудрявцева, Б.В. Дерягин // В сб. «Исследования в области поверхностных сил». – М. Изд. АН СССР. – 1961. – С. 183–187.
9. Бобыренко, Ю.Я. К вопросу о природе сверхбыстрой коагуляции / Ю.Я. Бобыренко // Тез. Докладов 2-ой Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития химического образования». 26–30 сентября 2006 г. – Челябинск: Изд. ЧГПУ. – 2006. – С. 39–41.
10. Мелвин-Хьюз, Э.А. Физическая химия / Э.А. Мелвин-Хьюз. – М.: Издательство, 1962. – Т. 1. – С. 69.
11. Лучинский, Г.П. Химия титана / Г.П. Лучинский. – М.: Химия, 1971. – С. 224.
12. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1975. – 512 с.

Поступила в редакцию 19 марта 2008 г.

SUPERFAST COAGULATION AND SUPERSTABILIZATION OF THE TITANIUM OXIDE DISPERSIONS OVER THE CARBOXYLIC ACIDS AND TITANIUM IONS (IV+)

Using the flow ultramicroscope method the author shows retarding effect of the hydroxycarboxylic acids on dispersion coagulation of the titanium oxide in the strong solution of sodium chloride. They established that the high stability goes together with the superfast colloid coagulation. The author offers a theoretical justification of this phenomenon as Brownian movement, intensified by the chemical reactions on the afloat of the colloidal particles.

Keywords: colloids, aggregative stability, coagulation kinetics, ultraspeed process, titanium oxide.

Bobyrenko Yuriy Yakovlevich – Cand.Sc. (Chemistry), Associate Professor, Senior Research Scientist, Chemistry and Methods of Teaching Chemistry Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Бобыренко Юрий Яковлевич – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, кафедра химии и методики преподавания химии, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: bobirenko07@mail.ru

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ХРАНЕНИЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СИГНАЛА ЭПР ХИМИЧЕСКИ ДЕГИДРОФТОРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Н.А. Мавринская, А.В. Мавринский, М. Баумгартен, Е.М. Байтингер, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин

Представлены результаты изучения влияния условий и продолжительности хранения на интенсивность сигнала ЭПР химически дегидрофторированных в течение различных промежутков времени производных поливинилиденфторида. Как правило, ЭПР поглощение уменьшается при хранении. Исключением является немонотонное изменение интенсивности сигнала для образца с продолжительностью химической обработки 12 часов, хранящегося при пониженном давлении: она уменьшается в течение первых двух дней и возрастает при дальнейшем хранении, причем рост происходит намного интенсивнее, чем предшествующий спад. При вакуумировании образца интенсивность сигнала увеличивается.

Ключевые слова: ЭПР, ПВДФ, химическое дегидрофторирование.

Введение

Исследование структуры и свойств модифицированного ПВДФ и способов его получения является перспективным, поскольку в настоящее время увеличиваются возможности его практического использования во многих важнейших областях [1–4]. Достоверно известно, что свойства материалов, получаемых путём химического дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров, при хранении изменяются [5]. В научной литературе это явление получило название старения. Наиболее существенная модификация структуры происходит в течение достаточно коротких промежутков времени сразу после синтеза [6, 7].

Для успешного использования любого материала в наиболее ответственных отраслях (космическая техника, экология, медицина и т.д.) ключевое значение имеет стабильность его физико-химических свойств. Поэтому изучение процесса старения нового синтетического материала не только позволяет уточнить его природу и строение, но имеет самостоятельное значение для определения физико-химических параметров и условий, при которых структура может считаться устойчивой [8].

Ранее старение химически карбонизованных галогенсодержащих полимеров изучалось только для случая образцов, хранящихся в атмосфере воздуха. Установлено, что в таких объектах происходит существенное увеличение кислородсодержащих молекулярных групп [8, 9]. Эти эффекты правомерно трактуются как результат взаимодействия химически модифицированного слоя полимерной пленки с кислородом воздуха. Совершенно естественно предположить, что уменьшение этого взаимодействия должно влиять на свойства хранящегося материала. Однако процессы, происходящие в образцах, находящихся при пониженном давлении, оставались за рамками этих исследований [6–9].

В данной работе впервые представлены сравнительные результаты экспериментального исследования ЭПР-поглощения продуктов химического дегидрофторирования (ДФ) пленок ПВДФ при долговременном хранении в атмосфере воздуха и при пониженном давлении.

Методика приготовления образцов и проведения эксперимента

Пленочные образцы синтезированы методом химического ДГФ по стандартной методике [8, 10]. В качестве исходного материала использовались частично кристаллические пленки ПВДФ *Kynar 720* толщиной ~50 мкм, произведенные методом выдувной экструзии. Реакция проводилась при комнатной температуре, ее продолжительность варьировалась от 1 до 12 часов. Сразу после синтеза образцы промывали в этаноле, дистиллированной воде и ацетоне, а затем сушили в вакууме. Исследовалось две серии образцов; образцы первой серии хранились в атмосфере воз-

духа, а второй – при давлении воздуха ~ 1 Па. Все образцы хранились в темноте при комнатной температуре. Обозначения образцов, используемые в данной работе, представлены в таблице.

Измерения ЭПР проводились на спектрометре «Bruker ESP 300 E», работающем в X-частотном диапазоне, с частотой модуляции 100 кГц, используя резонатор TE₁₀₂. Спектры регистрировались в течение двух месяцев после окончания синтеза, наиболее подробные измерения проводились в первый день.

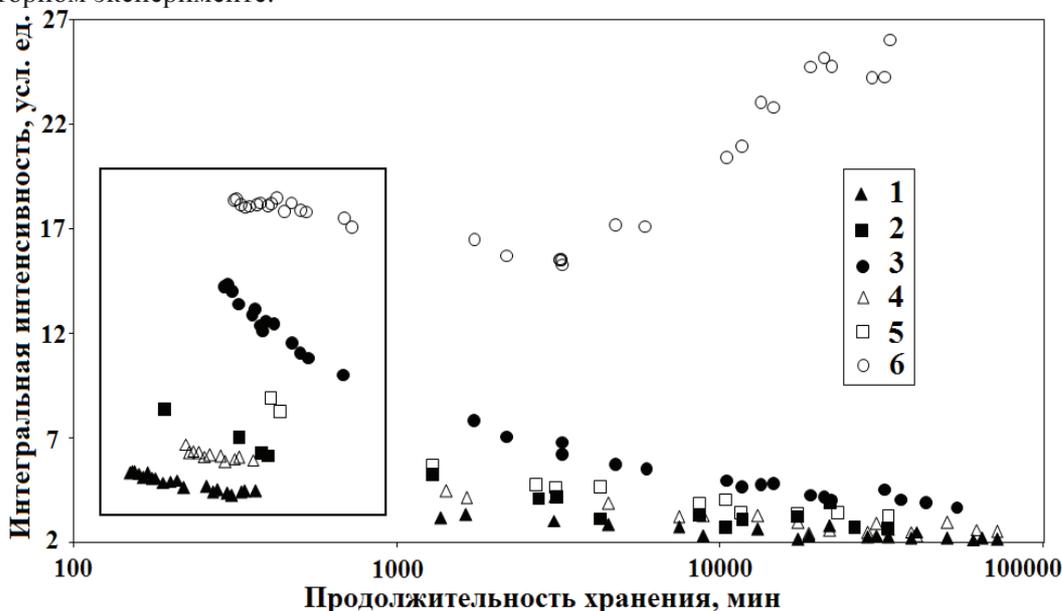
Таблица

| Продолжительность ДГФ, ч | Условия хранения | Обозначения |
|--------------------------|------------------|-------------|
| 1 | воздух | 1 |
| 3 | | 2 |
| 12 | | 3 |
| 1 | вакуум | 4 |
| 3 | | 5 |
| 12 | | 6 |

Результаты и обсуждение

ЭПР поглощение тем интенсивнее, чем продолжительнее химическое ДГФ образца [6–8], причем исходная пленка ПВДФ сигнала ЭПР не дает. Сигнал ЭПР продуктов ДГФ ПВДФ представляет одиночную линию с g -фактором близким к таковому свободного электрона.

На рисунке приведены зависимости интегральной интенсивности спектров ЭПР, измеренной методом двойного интегрирования, от продолжительности хранения для всех исследованных образцов. Наблюдается уменьшение интегральной интенсивности сигнала для образцов 1–5. С течением времени скорость спада уменьшается. Исключение составляет образец 6 с максимальной продолжительностью обработки (12 ч), хранящийся в вакууме. Интегральная интенсивность ЭПР сигнала этого образца уменьшается в течение первых двух дней (~ 3200 мин) и возрастает при дальнейшем хранении; причем рост происходит намного интенсивнее, чем предшествующий спад. Такое удивительное поведение ЭПР получило подтверждение при специально проведенном повторном эксперименте.



Зависимость интегральной интенсивности ЭПР сигнала от времени хранения.
Нумерация маркеров совпадает с обозначениями образцов

При вакуумировании образцов интенсивность ЭПР сигнала заметно увеличивается. Это видно из сравнения интенсивностей сигналов образцов с одинаковой продолжительностью ДГФ в первый день после синтеза (до 720 мин хранения) (выделенная область, см. рисунок).

В исходной пленке отсутствует сигнал ЭПР, поэтому данные спектры определяют исключительно лишь свойства обогащенного углеродом вещества, образовавшегося в процессе химиче-

ского воздействия. Слой нового вещества содержит большое количество дефектных структур, образующихся как во время реакции, так и при последующем хранении. Интенсивность ЭПР-поглощения увеличивается с ростом продолжительности протекания химической реакции, что свидетельствует об увеличивающемся количестве «дефектных» структур, содержащих неспаренный электрон. Парамагнитными центрами в кластерах нового вещества являются неспаренные π -электроны, делокализованные по сопряженным фрагментам полимера и/или свободные радикалы, появившиеся в процессе окисления или вторичных трансформаций образовавшихся на поверхности структур. При хранении структура образцов модифицируется. Наиболее существенные изменения происходят в первые 10 дней после ДГФ главным образом за счет процессов окисления и сшивания цепочек [8, 11].

Удивительным является немонотонное поведение интенсивности ЭПР-поглощения для образца, химически дегидрофторированного в течение 12 часов и хранившегося при пониженном давлении.

Заключение и выводы

Результаты экспериментального исследования процесса старения химически дегидрофторированного ПВДФ методом ЭПР-спектроскопии показывают, что с увеличением продолжительности ДГФ количество парамагнитных центров растет, а при хранении уменьшается. Исключение составляет образец с продолжительностью обработки 12 часов, хранящийся при пониженном давлении. Интегральная интенсивность сигнала ЭПР этого образца уменьшается в течение первых двух дней (~3200 минут) и начинает расти при дальнейшем хранении; причем рост концентрации парамагнитных центров происходит намного интенсивнее, чем предшествующий спад. При вакуумировании образца интенсивность сигнала ЭПР увеличивается.

Благодарности

Авторы выражают благодарность коллегам из Института полимерных исследований им. Макса Планка (Майнц, Германия) за обсуждение результатов и за помощь в проведении экспериментов. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и Германской службы академических обменов (DAAD), а также РФФИ (грант 07-02-96008).

Литература

1. Carbyne and carbynoid structures / ed. by R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan. – Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. – 1999. – 446 p.
2. Babaev, V. in: Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications / V. Babaev, M. Guseva, V. Khvostov *et al.*; ed. by F. Cataldo. – CRC Press, Boca Raton. – 2005. – P. 219–252.
3. Zhang, S. / S. Zhang, J. Shen, X. Qiu *et al.* // J. of Power Sources – 2005. – V. 153. – P. 234–238.
4. Kudryavtsev, Yu.P. / Yu.P. Kudryavtsev, R.B. Heimann, S.E. Evsyukov // J. Mater. Sci. – 1996. – V. 31. – P. 5557–5571.
5. Маргамов, И.Г. / И.Г. Маргамов, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин и др. // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – С. 128–132.
6. Хайруллина, Н.А. / Н.А. Хайруллина, М.Н. Соколова, С.Е. Евсюков и др. // Одиннадцатая всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых: Сборник тезисов. Часть I. – Екатеринбург – 2005. – С. 603–604.
7. Песин, Л.А. Новые аспекты применения магнитного резонанса / Л.А. Песин, Н.А. Хайруллина, С.Е. Евсюков и др. // Труды IX Международной молодежной научной школы «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений». – 2005. – С. 104–107.
8. Мавринская, Н.А. Оптические свойства и ЭПР-поглощение химически дегидрофторированного поливинилиденфторида / Н.А. Мавринская, Л.А. Песин, М. Баумгартен и др. // Вестник ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия». – 2008. – Вып. 10. – №7(107). – С. 80–88.
9. Хайруллина, Н.А. / Н.А. Хайруллина, И.Г. Соколова, И.Г. Маргамов и др. // Известия Челябинского научного центра – 2005. – Вып. 4. – № 30. – С. 1–5.
10. Кудрявцев, Ю.П. / Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, В.Г. Бабаев // Известия академии наук. Серия химическая. – 1992. – Т. 5. – С. 1223–1225.

11. Mavrinskaya, N.A. / N.A. Mavrinskaya, L.A. Pesin, M. Baumgarten *et al.* // Magnetic Resonance in Solids. EJ. – 2008 – V. 10, № 1 – P. 31–38.

Поступила в редакцию 29 мая 2008 г.

INFLUENCE OF THE CONDITIONS AND PERIOD OF STORAGE ON THE ELECTRON PRAGMATIC RESONANCE SIGNAL STRENGTH OF THE CHEMICALLY DEHYDROFLUORIDE DERIVANTS OF THE POLYVINYLIDENE FLUORIDE

The authors present the analysis results of the influence of the conditions and period of storage on the electron pragmatic resonance (EPR) signal strength of the chemically dehydrofluoride derivants of the polyvinylidene fluoride during different periods of time. Usually the EPR absorption decreases on storage. Nonmonotonic signal intensity change for a sample with the chemical treatment duration of 12 hours storing on low pressure is an exception here. It decreases during first two days of storage and increases when further storage meanwhile the increase is more intensive than the preceding decrease. The signal intensity increases with sample vacuum blowing.

Keywords: electron spin resonance, poly(vinylidene fluoride), chemical dehydrofluorination.

Mavrinskaya Natalia Aronovna – Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Мауринская Наталия Ароновна – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.
e-mail: mav.natalia@gmail.com

Mavrinskiy Alexey Viktorovich – Cand.Sc. (Physics and Mathematics), General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Мауринский Алексей Викторович – кандидат физико-математических наук, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.
e-mail: mavrinsky@gmail.com

Baumgarten Martin – Priv.-Doz. PhD (Organic Chemistry), Max Planck Institute for Polymer Research, Mainz, Germany.

Баумгартен Мартин – приват-доцент, PhD (органическая химия), Институт полимерных исследований им. Макса Планка, Майнц, Германия.
e-mail: baumgart@mpip-mainz.mpg.de

Baitinger Eugeniy Mikhailovich – Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, NanoCompound, Baesweiler, Germany.

Байтингер Евгений Михайлович – доктор физико-математических наук, профессор, NanoCompound, Baesweiler, Germany.
e-mail: eugenbaitinger1@web.de

Evsyukov Sergey Evgenievich – Cand.Sc. (Chemistry), Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

Евсюков Сергей Евгеньевич – кандидат химических наук, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.
e-mail: sergey.evsyukov@evonik.com

Pesin Leonid Abramovich – Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Песин Леонид Абрамович – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.
e-mail: pesin@cspu.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ В УСЛОВИЯХ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПУЛЬСАЦИОННОГО ЭЛЕКТРОТОКА

Б.А. Марков, Ю.И. Сухарев, И.Ю. Лебедева

В настоящей работе рассматривается математическая модель формирования оксигидратного геля на основе электрофоретической модели. Приводятся данные эксперимента (измерения самопроизвольного тока, вызываемого поляризованным двойным электрическим слоем геля (ДЭС)), которые позволяют утверждать, что данная модель не противоречит эксперименту.

Ключевые слова: оксигидрат циркония, пульсации, потоковые выплески ионов, поляризация, двойной электрический слой, конформационная неустойчивость, толчковые возмущения, математическая модель.

Введение

Рассмотрим самые общие коллоидно-физические представления с тем, чтобы рассмотреть поведение ионных потоков в объёме коллоида. Заметим [1], что макромолекулярные коллоидные конструкции оксигидратов окружены поляризованным диффузным двойным электрическим слоем (ДЭС). В гель нередко вводят электролит, например, раствор собственной соли, и, как это установлено (например, в [2]), происходит взаимодействие геля оксигидрата как с раствором собственной соли, так и с молекулами воды. Это взаимодействие может приводить к образованию и поглощению определённого количества ионов диффузной частью ДЭС.

Таким образом, в гелевых образцах может наблюдаться сложная система движения – как линейно-перемещательного, так и колебательного, как крупных молекулярных образований (микроэлектрофорез [3–9]), так и ионного потокового движения внутри или вокруг этих макромолекулярных фрагментов.

Экспериментальная часть

Гели оксигидрата циркония (ГОЦ) синтезировали из солей оксихлорида циркония путем добавления в систему раствора едкого натра или аммиака при определенных условиях: рН = 9,25; количество вводимого циркония $n = 0,00094$ моль.

Электроток, возникающий в системе, измеряли на специальном электронном оборудовании [8] с частотой опроса системы 5 раз в секунду. Эксперимент проводили в течение 6 часов. Процесс термостатировали ($T = 303$ К).

Результаты эксперимента и их анализ

Экспериментально обнаружено (рис. 1, а, б, в), что между электродами возникает пульсационный ток. В оксигидратных гелевых системах (оксигидрата циркония) (ГОЦ), как нами показано ранее [1–5], колебательно-вращательные ионно-молекулярные потоки вызываются огромным множеством относительно редких стохастических трансформаций макромолекул геля (конформерные переходы при 298 К), которые, оставаясь координатно малоподвижными (если рассматривать координату их центра масс) в пространстве ячейки (вследствие своей огромной массы), непрерывно «накачивают» постоянно возобновляемые (колебательные) ионно-диффузионные потоки в геометрически вытянутом объеме геля. Эти потоки образуются из геометрически видоизменяющихся ДЭС, окружающих конформеры. В этом состоит смысл и своеобразие диффузии Арнольда [9] в гелях. Эти переходы можно рассматривать как периодические толчки или возмущения гелевой системы.

Известно [10], что в общем случае любая динамическая система имеет неустраняемую область стохастичности в фазовом пространстве. Фактически это классические представления Ланжевена [10]. Гамильтониан такой колебательно-вращательной ионно-молекулярной коллоидно-химической системы можно записать в форме

$$H = H_0(I) + \varepsilon V(I, \theta, t), \quad (1)$$

здесь I, θ – N_0 -мерные векторы. Такая система имеет $N = N_0 + 1/2$ степеней свободы, причем $1/2$ относится к переменной t (время). В общем случае часть гамильтониана $H_0(I)$ имеет сепаратрисы, поэтому возмущение εV , разрушая их, образует стохастические слои при любых ε . Дальнейшая судьба стохастических траекторий определяется тем, какова топология слабого хаоса коллоидно-химической системы в фазовом пространстве.

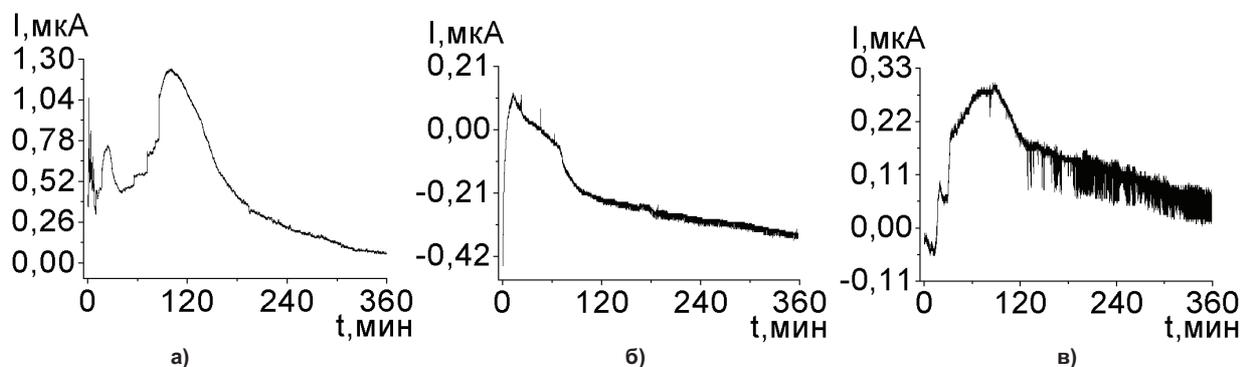


Рис. 1. Изменение тока поляризации гелей ГОЦ, магнитное поле отсутствует; три параллельных образца синтезировали при pH = 9,25; длина электрохимической ячейки $L = 7$ см; количество ГОЦ в ячейке $n = 0,00094$ моль

Попытаемся аналитически описать явление токовых выделений, построив алгоритмическую модель данной задачи пока без магнитного поля.

Синхронизация периодических оксигидратных систем

Синхронизация нелинейных колебаний – одно из фундаментальных явлений природы. Его можно рассматривать как простейший пример самоорганизации взаимодействующих нелинейных систем. Под синхронизацией в гелевой системе мы понимаем установление некоторых соотношений между характерными временами токовых выделений, частотами или фазами колебаний парциальных подсистем в результате их взаимодействия.

С формально-математической точки зрения эффект синхронизации состоит в том, что два характерных собственных временных масштаба взаимодействующих колебательных систем, которые в отсутствие связи являются независимыми, при взаимодействии оказываются целочисленно кратными или рационально связанными. При этом важно, что эта кратность оказывается фиксированной в некоторой конечной области значений параметров системы, называемой областью синхронизации [10]. Это может быть и объем гелевой фазы в удлиненной электрохимической ячейке. Размеры этой области пока оценивать не будем.

Отсюда следует важнейшая особенность явления синхронизации оксигидратного геля: в любом нормальном сечении электрохимической ячейки ионно-молекулярные потоки (или сечения Пуанкаре) структурно очень близки (практически инвариантны).

Попробуем построить математическую модель этого явления в достаточно общем виде.

Математическая задача моделирования

Пусть к свежеприготовленному гелю добавлен электролит – например, раствор собственной соли. Ионы разных знаков будут оседать (адсорбироваться) на больших фрагментах коллоидных частиц, компенсируя заряды друг друга. Таким образом, в сравнительно свободном перемещении частиц будет участвовать лишь небольшое количество из общего числа ионов, или влияние электрического поля на движение заряженных частиц будет невелико. Нас интересует принципиальная возможность явления, а не точный количественный результат, определение тех или иных параметров. Следовательно, будем считать, что все параметры, связанные с движением ионов или постоянны, или линейны (линеаризованы). Ограничимся поэтому простой линейной моделью. Как будет показано ниже, этот подход не лишен определённого предсказательного смысла.

Согласно [11], потоки зарядов I_+ и I_- в отсутствие градиентов температуры и химических потенциалов определяются соотношениями:

$$I_+ = L_{11} \text{grad } \varphi + L_{12} \text{grad } P, \quad I_- = \tilde{L}_{11} \text{grad } \varphi + \tilde{L}_{12} \text{grad } P, \quad (2)$$

где φ – электрический потенциал, P – осмотическое давление, которое возникает в силу «сетчатости» структуры электроосмотического потока положительно заряженных частиц, \tilde{L}_{11} и \tilde{L}_{12} – соответствующие коэффициенты для отрицательно заряженных ионов.

Токи I_+ и I_- могут быть различными, и это может приводить к накоплению заряда.

Уравнение непрерывности для концентраций с выделенной отдельно диффузией имеют вид:

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_+ = D\Delta n_+, \quad \frac{\partial n_-}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_- = D\Delta n_-, \quad (3)$$

где \vec{j}_+ и \vec{j}_- плотности токов ионов соответствующих знаков, $D\Delta n$ – вклад, обусловленный диффузией, D – коэффициент диффузии, Δ – оператор Лапласа, n_{\pm} – концентрация заряженных положительно и отрицательно частиц. Заметим, что j и I имеют разные размерности. Поэтому разделим I_+ и I_- на площадь сечения, которую будем считать постоянной, и из (3) получим соотношения:

$$\vec{j}_+ = l_{11} \operatorname{grad} \varphi + l_{12} \operatorname{grad} P, \quad \vec{j}_- = l_{21} \operatorname{grad} \varphi + l_{22} \operatorname{grad} P, \quad (4)$$

где все коэффициенты даются в отношении к площади поперечного сечения.

Подставим выражения для плотностей токов (4) в уравнения непрерывности (3):

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} + l_{11}\Delta\varphi + l_{12}\Delta P = D\Delta n_+, \quad \frac{\partial n_-}{\partial t} + l_{21}\Delta\varphi + l_{22}\Delta P = D\Delta n_-. \quad (5)$$

Осмотическое давление P определяется формулой $P = inRT$, где i – некое число, n – концентрация вещества, создающего осмотическое давление, $R = k_B N_A$ – универсальная газовая постоянная, T – температура. В условиях эксперимента изменяется только концентрация, следовательно, мы можем считать, что давление прямо пропорционально разности концентраций ионов, $P = \alpha(n_+ - n_-)$.

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} + l_{11}\Delta\varphi + \tilde{l}_{12}\Delta(n_+ - n_-) = D\Delta n_+, \quad \frac{\partial n_-}{\partial t} + l_{21}\Delta\varphi + \tilde{l}_{22}\Delta(n_+ - n_-) = D\Delta n_-, \quad (6)$$

где постоянный множитель α учтён в новых коэффициентах \tilde{l}_{12} и \tilde{l}_{22} .

Уравнение Пуассона (без краевых условий) имеет вид: $\Delta\varphi = 4\pi(n_+ - n_-)$. Подставляя это выражение в (6), имеем:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + \tilde{l}_{11}(n_+ - n_-) + \tilde{l}_{12}\Delta(n_+ - n_-) = D\Delta n_+, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} + \tilde{l}_{21}(n_+ - n_-) + \tilde{l}_{22}\Delta(n_+ - n_-) = D\Delta n_-. \end{cases} \quad (7)$$

Вычтем уравнения (7) друг из друга и введём обозначение $u = n_+ - n_-$. В результате получим уравнение $\frac{\partial u}{\partial t} + (\tilde{l}_{11} - \tilde{l}_{21})u + (\tilde{l}_{12} - \tilde{l}_{22})\Delta u = D\Delta u$. Добавив к этому уравнению краевые и начальные условия, получим замкнутую краевую задачу.

Будем считать, что поток ионов движется к электроду и создает мгновенную разность потенциалов на нем (в замкнутом контуре проводника первого рода, рис. 1). Следовательно, на границе области необходимо поставить краевое условие конвекции – условие третьего рода,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} - \lambda u \right) \Big|_{x=0} = 0, \quad \text{где } \lambda - \text{число, так как мы будем считать, что электрод расположен при } x = 0.$$

Всю область, в которой мы будем решать задачу, мы будем считать неограниченной, $x \in [0; +\infty)$. Такие геометрические размеры удобно приписать области, так как все явления, указанные в вводной части и которые мы можем зафиксировать, происходят лишь в узком слое близ электрода, длиной примерно 10^{-3} см. В сравнении с геометрическими размерами электрохимической ячейки (около 10^{-7} см, [12]) характерный размер можно считать малым, а всю область – бесконечно большой. Что касается начального условия, то можно считать, что оно нам известно и представляет собой функцию $u|_{t=0} = u_0(x)$. Таким образом, задача окончательно принимает вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} + au = (D-b)\Delta u, & x \in [0; +\infty), t \in [0; +\infty), \\ \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0} = \lambda u \Big|_{x=0}, u \Big|_{x \rightarrow +\infty} = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow +\infty} = 0, \\ u \Big|_{t=0} = u_0(x), \end{cases} \quad (8)$$

где $a = \tilde{I}_{11} - \tilde{I}_{21}$, $b = \tilde{I}_{12} - \tilde{I}_{22}$. Далее $-D-b = B$.

Заметим, что в (8) разность $D-b$ может быть и положительна, и отрицательна. Положительная разность означает, что диффузия ионов подавляет разделение зарядов в силу осмотического давления. Отрицательная – означает, что осмотическое давление более сильно, чем диффузия, и, если есть хоть небольшое отклонение разности зарядов от нуля, то эта разность будет нарастать.

Мы ограничимся рассмотрением случая, когда $D-b > 0$. Число a по смыслу задачи положительно. Отметим, что задача (8) хорошо исследована, теоремы единственности, существования и способ построения решения можно найти в [10].

Ток – градиент разности концентраций: $\vec{j} = grad(n_+ - n_-)$. На границе области $j = \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0}$.

Сначала рассмотрим такую модельную задачу: пусть начальное отклонение $u_0 = A\delta(x-x_0)$, где $x_0 > 0$. Тогда вся задача (8) принимает вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} + au = B\Delta u, B > 0, a > 0, x \in [0; \infty), t \in [0; +\infty), \\ \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0} = \lambda u \Big|_{x=0}, \quad \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow +\infty} = 0, u \Big|_{x \rightarrow +\infty} = 0, \\ u \Big|_{t=0} = A\delta(x-x_0). \end{cases} \quad (9)$$

Будем искать решение в виде: $u = v \exp(-at)$, где v – новая неизвестная функция. Решение (9) относительно функции v может быть представлено в виде [10]:

$$v(x,t) = \frac{A}{\sqrt{4\pi Bt}} \left\{ \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4Bt}\right) + \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4Bt}\right) - 2\lambda \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x+x_0+\xi)^2}{4Bt} - \lambda\xi\right) d\xi \right\}.$$

Мы можем зарегистрировать ток только при $x = 0$, следовательно, для сравнения с экспериментом необходимо найти

$$v(x,t) = \frac{A}{\sqrt{\pi Bt}} \left\{ \exp\left(-\frac{x_0^2}{4Bt}\right) - \lambda \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x_0+\xi)^2}{4Bt} - \lambda\xi\right) d\xi \right\}.$$

$$\text{Вычисляя интеграл, получим: } v(x,t) = \frac{A}{\sqrt{\pi Bt}} \left\{ \exp\left(-\frac{x_0^2}{4Bt}\right) - \frac{\lambda}{2} \left(1 + erf\left(\frac{x_0}{4\lambda Bt} + \frac{1}{2}\right)\right) \exp(-\lambda x_0 - \lambda^2 Bt) \right\}.$$

Заметим, что второе слагаемое достаточно быстро убывает с ростом времени, а так как промежуток времени в экспериментах обычно не мал, то слагаемым можно пренебречь – по крайней мере, для несложных и достаточно грубых оценок.

Так как на границе $\frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0} = \lambda u \Big|_{x=0}$, ток $j = \frac{\partial u}{\partial x}$, то $j = \frac{v(t)e^{-at}}{\lambda}$ и мы можем написать:

$$j \approx \frac{A}{\lambda\sqrt{\pi Bt}} \exp\left(-\frac{x_0^2}{4Bt} - at\right).$$

Исходя из графиков экспериментальных кривых зависимостей регистрируемого тока или ионных потоков от времени и, считая, что он содержит только «последствия» возникшей флуктуации заряда, мы можем вычислить коэффициенты a и $x_0^2/4B$. Обозначим их как $K_1 = x_0^2/4B$ и $K_2 = -a$, и будем подбирать методом наименьших квадратов. При этом следует отметить, что коэффициент K_2 вряд ли может быть отрицателен, так как это будет соот-

ветствовать случаю, когда заряды при движении под действием электрического поля (т.е. при движении к компенсации) стали бы разделяться. Положительный коэффициент K_1 соответствует случаю разделения зарядов под действием осмотического давления.

Подбор коэффициентов K_1, K_2 методом наименьших квадратов показан на примере рис. 2.

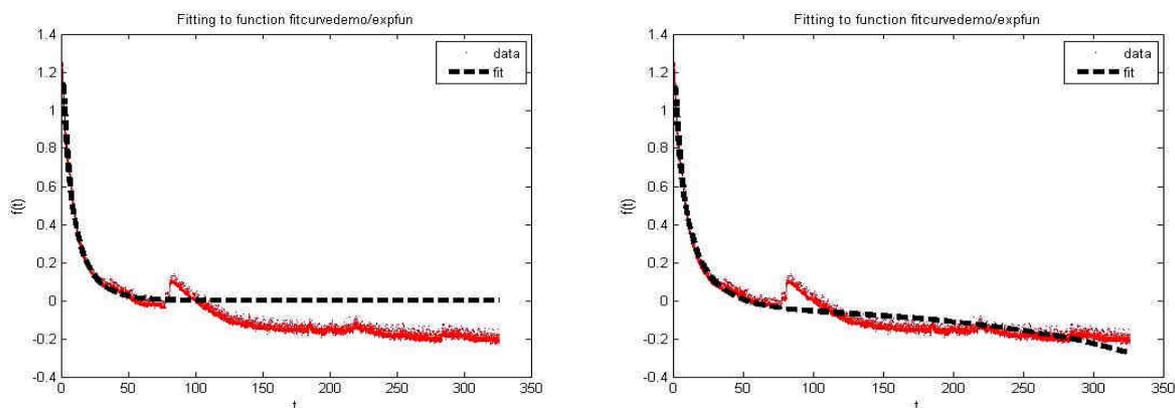


Рис. 2. Подбор коэффициентов методом наименьших квадратов. Пунктирная линия – подбор, серые точки – экспериментальные данные. По оси абсцисс отложено время в минутах, по оси ординат обоих графиков – значения токов в безразмерных единицах

Первый график соответствует подбору по формуле $j \approx \frac{A}{\lambda\sqrt{\pi Bt}} \exp\left(-\frac{x_0^2}{4Bt} - at\right)$. Вторым графиком – $\frac{Ae^{-at}}{\lambda\sqrt{\pi Bt}} \left\{ \exp\left(-\frac{x_0^2}{4Bt}\right) - \frac{\lambda}{2} \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x_0}{4\lambda Bt} + \frac{1}{2}\right)\right) \exp(-\lambda x_0 - \lambda^2 Bt) \right\}$.

Оценки для первого графика дают: $A/\lambda\sqrt{\pi B} = 2,5183$, $a = 0,000923 \text{ с}^{-1}$, $x_0^2/4B = 46,062 \text{ с}$. Второй график позволяет оценить и величину λ , которая получается отрицательной (соответствует отталкиванию зарядов). Для второго графика: $A/\lambda\sqrt{\pi B} = 2,6198$, $a = 0,000595 \text{ с}^{-1}$, $x_0^2/4B = 37,806 \text{ с}$, $\lambda = -0,0957 \text{ м}^{-1}$.

Проведённый расчёт, как и сама модель, не отличается точностью, но даёт верные оценки, например, величины коэффициентов диффузии: как следует из [12], значение $x_0 \sim 10^{-3}$, см. При этом коэффициент диффузии ионов в геле оценивается величиной $D \sim 10^{-8}$, см²/с, что соответствует литературным данным [1].

Моментов разделения заряда может быть несколько. В этом случае u_1 можно искать в виде:

$$u_1 = \sum_{k=1}^N \left(\frac{A_k e^{-at}}{\lambda\sqrt{\pi Bt}} \left\{ \exp\left(-\frac{x_{0k}^2}{4Bt}\right) - \frac{\lambda}{2} \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x_{0k}}{4\lambda Bt} + \frac{1}{2}\right)\right) \exp(-\lambda x_{0k} - \lambda^2 Bt) \right\} \right).$$

Отметим, что расчёт графика при $N = 2$ был нами проведён. Достигнутая точность несколько больше, но принципиальных улучшений не было достигнуто. Оценка для параметров мало отличается от предложенных к рис. 2: $A_1/\lambda\sqrt{\pi B} = 2,5050$, $a = 0,000497 \text{ с}^{-1}$, $x_{01}^2/4B = 43,446 \text{ с}$, $\lambda = -0,0921 \text{ м}^{-1}$, $A_2/\lambda\sqrt{\pi B} = 0,8076$, $x_{02}^2/4B = 29,418 \text{ с}$.

Однако, проведенные расчеты удовлетворяют только некоторому усредненному асимптотическому неколебательному случаю, рис. 2. Реальная экспериментальная картина представлена целым набором периодических токовых выплесков во времени, не следующих из предложенной выше картины и требующих описания, которое не следует из предложенных выше вычислений. Это иное физико-химическое явление.

При движении к электроду поток зарядов как бы «оседает» на графитовых или платиновых электродах. Затем зарядовый поток «стекает», предварительно создав разность потенциалов (то есть электроток), и возвращается вновь в дисперсионную среду. Разность потенциалов исчезает, «рассасывается». Таким образом, возникают колебательные движения ионных потоков гелевых ДЭС, которые и формируют общую картину ионных потоковых выплесков тока.

Для учёта этого явления удобно записать задачу (9) в виде:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} + au = B\Delta u, \quad B > 0, a > 0, \quad x \in [0; \infty), t \in [0; +\infty), \\ \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=0} = -(\lambda + \varepsilon \sin(\omega t + \varphi))u|_{x=0}, \quad \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x \rightarrow +\infty} = 0, \quad u|_{x \rightarrow +\infty} = 0, \\ u|_{t=0} = A\delta(x - x_0), \end{cases} \quad (10)$$

где ε – малая величина, параметр колебаний, ω – частота «приэлектродных» колебаний, φ – их фаза. Мы ограничимся самым простым описанием колебаний – с помощью гармонической функции, хотя это явление заслуживает отдельного и подробного рассмотрения.

Если $\lambda > \varepsilon$, то, используя подход [10], несложно доказать, что, если решение (10) существует, то оно единственно. Попробуем построить решение, доказав тем самым, что решение (10) существует.

Для этого в (10) проведём преобразование Лапласа по положительной части оси ОХ, решим полученное уравнение относительно t , и обратим преобразование Лапласа. В полученном интегральном соотношении перейдём к пределу $x \rightarrow 0$. В результате получим следующее интегральное уравнение:

$$u|_{x=0} = \frac{A}{\sqrt{4\pi Bt}} \exp\left(-\frac{x_0^2}{4Bt} - at\right) - \int_0^t \frac{(\lambda + \varepsilon \sin(\omega\tau + \varphi))e^{-a\tau} u|_{x=0}(\tau)}{\sqrt{4\pi B(t-\tau)}} d\tau.$$

Решение этого уравнения при $\lambda > \varepsilon$ существует и единственно [13]. Решение для случая $\varepsilon = 0$ приведено в [10], при небольших значениях ε решение несложно построить методом итераций.

Экспериментальные данные, результаты подбора неизвестных величин (в том числе и частоты колебаний, амплитуды колебаний и фазы) и приближение их приведены ниже, на рис. 3. Отметим, что полученные данные согласуются с результатами огромного числа проведенных экспериментов. Очевидная модельная приближенность рассмотрения явления требуют более пристального его изучения с точки зрения наноявлений.

Выводы

Пульсационный характер токовых (поточковых) выделений ОГЦ определяется конформационными перестройками оксигидратной матрицы. Следствием конформационной нестабильности является изменение поляризации ДЭС гелевых частиц, что проявляется в виде периодических выделений электротока.

Математическая модель учитывает толчковое периодическое возмущение гелевой системы, что определяет удлиненные, пиковые токовые выделения.

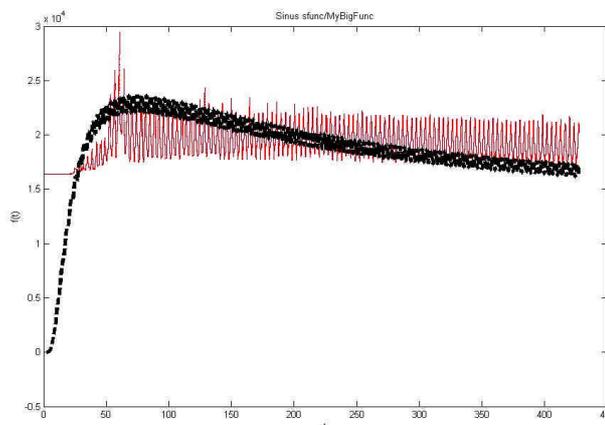


Рис. 3. Подбор коэффициентов методом наименьших квадратов с учётом колебаний. Пунктирная линия – подбор, серые точки – экспериментальные данные.

По оси абсцисс отложено время в минутах, по оси ординат обоих графиков – значения токов в безразмерных единицах.
 $A = 2,7962$, $x_0 = 0,0001$ м, $\lambda = 1,2909$, $B = D = 2 \cdot 10^{-12}$ м²/с, $a = 0,0005$ м⁻¹, $\varepsilon = 0,0986$, $\omega = 0,034$ с⁻¹, $\varphi = 0,614$

Литература

1. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – М.: Наука, 1974. – 378 с.
2. Сухарев, Ю.И. Нелинейность гелевых оксигидратных систем / Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 468 с.
3. Духин, С.С. Электрофорез / С.С. Духин, Б.В. Дерягин. – М.: Наука, 1976. – 328 с.
4. Сухарев, Ю.И. Электрофоретические исследования периодических сорбционных характеристик оксигидрата иттрия и циркония / Ю.И. Сухарев, И.Ю. Сухарева, А.М. Кострюкова и др.

// Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской Академии наук. – 2003. – № 4(21). – С. 121–125.

5. Сухарев, Ю.И. Теоретическое рассмотрение электрофоретических периодических характеристик гелей оксигидрата иттрия и циркония / Ю.И. Сухарев, И.Ю. Сухарева, А.М. Кострюкова, Б.А. Марков // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской академии наук. – 2003. – № 4(21). – С. 125–130.

6. Марков, Б.А. Самоорганизация гелей в потенциале Леннарда-Джонса / Б.А. Марков, Ю.И. Сухарев, И.Ю. Сухарева // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской академии наук. – 2004 – № 3(24). – С. 86–91.

7. Сухарев, Ю.И. Влияние электрического и магнитного полей на оптические свойства гелей оксигидрата иттрия / Ю.И. Сухарев, Е.П. Юдина, И.Ю. Сухарева // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской академии наук. – 2002. – № 4. – С. 127–132.

8. Sukharev, Yu.I. Spontaneous pulsating current in zirconium oxyhydrate gels / Yu.I. Sukharev, B.A. Markov, A.Yu. Prokhorova, I.Yu. Lebedeva // WSEAS TRANSACTIONS ON CIRCUITS AND SYSTEMS Issue 11 (ISSN: 1109-2734). – November, 2005 – V. 4. – P. 1477–1484.

9. Сухарев, Ю.И. Коллоидно-химический вариант механизма диффузии Арнольда / Ю.И. Сухарев // Вестник ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия». – 2007. – Вып. 8. – № 3(75). – С. 89–94

10. Свешников, А.Г. Лекции по математической физике / А.Г. Свешников, А.Н. Боголюбов, В.В. Кравцов. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 352 с.

11. Анищенко, В.С. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах / В.С. Анищенко, В.В. Астахов, Т.К. Владивасова и др. – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 544 с.

12. Sukharev, Yuri I. Concerning the interconnections of self-organizing oxyhydrate gels and their experimental determination / Yuri I. Sukharev, T.G. Krupnova, E.P. Yudina *et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2007. – 300. – С. 281–286.

13. Гахов, Ф.Д. Уравнения типа свёртки / Ф.Д. Гахов, Ю.И. Черский. – М., 1978. – 300 с.

Поступила в редакцию 26 апреля 2008 г.

BEHAVIOR SIMULATION OF THE ZIRCONIUM OXYHYDRATE GELS IN THE CONDITIONS OF SPONTANEOUS OSCILLATORY CURRENT FLOW

The authors analyze the mathematical scheme of oxyhydrate gel formation on the basis of the electrophoretic model. They provide the experiment data (spontaneous current measurements provoked by the polarized double-electrical gel layer (DEL)) which proves that the scheme does not go against the experiment.

Keywords: zirconium oxyhydrate, pulsation, flow splashes of ions, polarization, double electrical layer, conformation instability, impact disturbance, mathematical model.

Markov Boris Anatolievich – Cand.Sc. (Physics and Mathematics), associate professor, Department of Mathematical Analysis, South Ural State University.

Марков Борис Анатольевич – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра Математического анализа, Южно-Уральский государственный университет.

Sukharev Yuriy Ivanovich – Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department of Colloid and Coherent Chemistry, Dean of Faculty of Chemistry, Chelyabinsk State University.

Сухарев Юрий Иванович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Коллоидной и когерентной химии, декан Химического факультета, Челябинский государственный университет.

e-mail: yuri_sukharev@mail.ru

Lebedeva Irina Yurievna – Cand.Sc. (Chemistry), senior lecturer, Department of General and Engineering Ecology, South Ural State University.

Лебедева Ирина Юрьевна – кандидат химических наук, старший преподаватель, кафедра Общей и инженерной экологии, Южно-Уральский государственный университет

СТЕХИОМЕТРИЯ И СВОЙСТВА ФЕНИЛФЛУОРОНАТА ГЕРМАНИЯ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Э.И. Руденко, М.Ю. Белканова, Н.В. Набокова

Спектрофотометрическими методами установлена обобщенная формула фенилфлуороната германия (сверхстехиометрического молекулярного хелата), состав которого в значительной степени зависит от природы и концентрации органического растворителя. Установлено, что с увеличением доли спирта в водно-спиртовой смеси изменяются оптические и кинетические характеристики хелата, происходит его структурная перестройка с образованием более мелких частиц растворенных веществ и достижением максимальных значений их сольватных чисел и молярных коэффициентов погашения.

Ключевые слова: германий, фенилфлуоронат, смешение, стехиометрия

Эффект растворителя оказывает влияние не только на структуру и состав образующихся в растворе частиц, но и отражается на кинетике и механизме реакций комплексообразования [1–3]. Особенно сложным является изучение влияния смешанных растворителей типа вода – органический растворитель вследствие явления селективной сольватации. Приготовление такого рода смесей приводит к сдвигу в равновесиях ассоциации – диссоциации за счет нарушения структуры воды, возникновения новых равновесий сольватации и других причин [1].

Цель данной работы – изучение стехиометрии реакций образования фенилфлуоронатов германия в бинарных смесях вода – органический растворитель и выявление спектральных и кинетических характеристик продуктов реакций. В качестве органических растворителей использовали спирты и диполярные апротонные растворители, в которых хорошо растворяется и сам реагент, и его хелаты с германием. Для изучения растворимости и сольватации хелатов использовали также смеси полярного и неполярного органических растворителей.

В ранее опубликованных работах [4, 5] приведены результаты изучения состава хелатов германия с триоксифлуоронами, отделенных от избытка реагента методами флотационной экстракции и центрифугирования с использованием минимальной концентрации органического растворителя в водной фазе. В данной работе приводятся результаты изучения комплексообразования в широком интервале концентраций полярных органических растворителей в их смесях с водой.

Реактивы

Стандартный раствор германия ($4,4 \cdot 10^{-3}$ М) готовили из тетрахлорида германия растворением в воде с добавлением концентрированной соляной кислоты и последующей стандартизацией.

Раствор фенилфлуорона (0,09 %) готовили из препарата марки «ч. д. а.» растворением в соответствующем полярном органическом растворителе после предварительного растирания навески с концентрированной соляной кислотой и нагревания на водяной бане.

Более разбавленные растворы германия и реагента готовили соответствующим разбавлением водой или органическим растворителем исходных в день использования.

Методика проведения эксперимента состояла в следующем: к раствору германия добавляли воду, органический растворитель или смешанный растворитель, соляную кислоту и раствор реагента. Полученные растворы в объеме 5 или 10 мл после необходимой выдержки фотометрировали относительно раствора реагента при аналитической длине волны на спектрофотометре СФ-26.

Результаты и их обсуждение

Изучение влияния концентрации соляной кислоты показало, что интервалы максимального выхода хелатов уменьшаются с увеличением концентрации спирта и составляют приблизительно $(0,12 \div 0,90)$ М и $(0,12 \div 0,37)$ М для 20 %-ной и 80 %-ной концентрации пропанола. Конкурирующей реакцией при концентрации кислоты ниже 0,12 М является переход протонированной формы реагента (H_4R^+) в молекулярную (H_3R). Полоса поглощения молекулярной формы смещена bathochromно относительно протонированной формы и более широкая. Уменьшение верхней границы кислотности связано с тем, что рост доли органического растворителя в смешанных рас-

творителях уменьшает диэлектрическую проницаемость среды и затрудняет образование координирующей формы реагента (H_2R^-).

Таблица 1

Спектральные и кинетические характеристики фенилфлуоронатов германия
($C_{Ge} = 8,0 \cdot 10^{-6}$ М, $C_R = 1,9 \cdot 10^{-4}$ М)

| C_S , % об. | C_{HCl} , М | $\varepsilon \cdot 10^5$ (λ_{max} , нм) | $\Delta\lambda_{1/2}$, нм | Δ , % отн.* |
|---|---------------|--|----------------------------|--------------------|
| Органический растворитель - этанол | | | | |
| 24 | 0,6 | 1,0 (515) | 70 | -7,4 |
| 48 | 0,6 | 0,7 (500) | 58 | -10,8 |
| 75 и 94 | 0,6 | 1,8 (505) | 36 | 0 |
| Органический растворитель – 2-пропанол | | | | |
| 20 | 0,6 | 1,0 (515) | 68 | -9,1 |
| 48 | 0,6 | 0,4 (505) | 42 | — |
| 80 | 0,25 | 1,8 (510) | 32 | 0 |
| Органический растворитель - диметилформамид | | | | |
| 80 | 0,12 | 1,7 (510) | 34 | 0 |
| Органический растворитель - диметилсульфоксид | | | | |
| 80 | 0,12 | 1,8 (510) | 41 | — |

* Δ , % отн. – относительное изменение ΔA спустя 30 мин после достижения максимальных значений.

При увеличении концентрации органических растворителей в их смесях с водой происходят значительные изменения спектров поглощения и кинетических характеристик хелатов. Как следует из данных табл. 1, процесс комплексообразования в водно-этанольных растворах с увеличением концентрации спирта можно разбить на несколько этапов. На первом этапе в интервале концентраций спирта от 17–18 % до 24–25 % происходит образование хелата с $\varepsilon_{515} = 1,1 \cdot 10^5$ и полушириной полосы поглощения $\Delta\lambda_{1/2}$, равной 70 нм. При дальнейшем увеличении концентрации спирта приблизительно до 48 % происходит разрушение первоначально образованного хелата, что сопровождается изменением длины волны максимума светопоглощения, величины $\Delta\lambda_{1/2}$ и ε_{max} . Кроме того, для достижения максимальных значений аналитического сигнала (ΔA) требуется увеличение концентрации реагента почти в 2 раза по сравнению с использованием 24 %-ной концентрации спирта; заметно ухудшается кинетическая устойчивость хелата.

При использовании 48 %-ной концентрации этанола, по-видимому, начинается пересольватация компонентов реакции и структурная перестройка хелата. Можно предполагать, что добавление к водному раствору реагента или хелата небольших количеств спирта или другого полярного органического растворителя не нарушает заметно структуры воды, однако при несколько более высоких концентрациях органического растворителя происходит разрушение первоначальной структуры воды и создаются условия для образования новых структур смешанного растворителя и новых форм растворенных веществ [5, 6]. И, наконец, при увеличении концентрации этанола до 48–75 %, образуется хелат с новыми спектральными характеристиками ($\varepsilon_{505} = 2 \cdot 10^5$, $\Delta\lambda_{1/2} = 36$ нм). Близкие спектральные характеристики имеют хелаты, образованные в бинарных растворителях, содержащих ~80 %-ные концентрации пропанола, диметилформамида и диметилсульфоксида. Увеличение значений ε_{max} в этих условиях приблизительно в 2 раза по сравнению с использованием 20–24 %-ных концентраций спирта сопровождается, как и следовало ожидать, уменьшением ширины полос поглощения ($\Delta\lambda_{1/2}$ уменьшается также в два раза).

Кинетические характеристики хелатов, полученных при высоких концентрациях органического растворителя, зависят от природы этого растворителя. Так, в среде 75–80 %-ных спиртов или 80 %-ного диметилформамида время развития окраски хелатов составляет 5–10 мин или 20–30 мин соответственно, а устойчивость сохраняется до 1–1,5 ч, в то время как в среде 80 %-ного диметилсульфоксида окраска развивается в течение 1 ч (причиной является, вероятно, высокая вязкость фотометрируемых растворов).

Значительные изменения спектральных характеристик хелатов (см. табл. 1) свидетельствуют о заметных сольватохромных эффектах в системе под влиянием органических растворителей. На

основании кривых, представленных на рис. 1, можно сделать вывод о том, что в водно-органических растворах происходит сольватация хелата и для реагента при использовании смесей вода-этанол значительно выше, чем при использовании смесей вода-пропанол, поэтому можно предполагать различия в значениях сольватных чисел по этанолу и пропанолу.

На рис. 2 представлены кривые зависимости оптической плотности растворов хелата в смесях спирт-толуол от концентрации спирта (этанола, пропанола и гексанола). Осадки хелатов выделяли из водных растворов, содержащих 17–18 %-ную концентрацию соответствующего спирта, центрифугированием при угловой скорости вращения 9 тыс. об/мин в течение 10 мин. После отделения фильтрата осадки растворяли в смешанных растворителях при той же скорости вращения в течение 2 мин. Из данных рис. 2 следует, что полное растворение осадков хелатов происходит не только в индивидуальных спиртах, но и при определенной минимальной концентрации

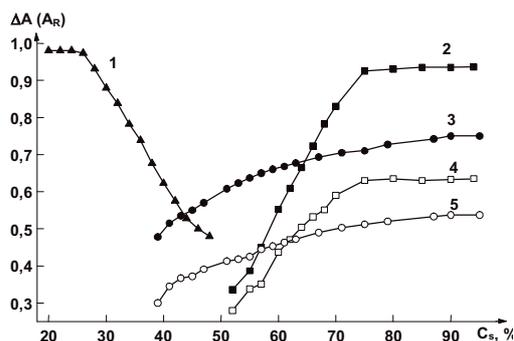


Рис. 1. Зависимость оптической плотности водно-органических растворов хелата германия (1, 2, 3) и реагента (4, 5) от концентрации этанола (1, 2, 4) и 2-пропанола (3, 5): 1 – $C_{Ge} = 8,8 \cdot 10^{-6}$ М, $C_R = 1,6 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 515$ нм, $l = 1$ см; 2 – $C_{Ge} = 8,8 \cdot 10^{-6}$ М, $C_R = 1,6 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 505$ нм, $l = 0,5$ см; 3 – $C_{Ge} = 7,2 \cdot 10^{-6}$ М, $C_R = 2,0 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 510$ нм, $l = 0,5$ см; 4 – $C_R = 1,6 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 505$ нм, $l = 0,5$ см; 5 – $C_R = 2,0 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 510$ нм, $l = 0,5$ см

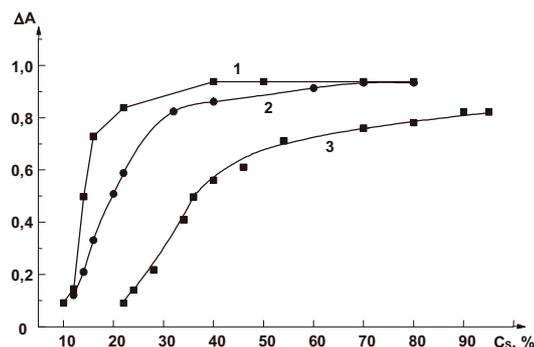


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов хелата германия в смесях спирт – толуол от концентрации спирта. $C_{Ge} = 5,5 \cdot 10^{-6}$ М, $b = 1$ см. 1 – этанол, $\lambda = 510$ нм; 2 – 2-пропанол, $\lambda = 505$ нм; 3 – гексанол, $\lambda = 505$ нм

спирта в толуоле: для этанола – 40 %, для 2-пропанола – 60 % и для гексанола-1 – 80 %. Таким образом, растворимость хелата ухудшается с увеличением липофильных свойств спирта.

При использовании смесей вода-спирт для достижения предельных значений оптической плотности растворов хелатов требуются более высокие концентрации спиртов, чем при использовании смесей спирт-толуол – 80%-ная для этанола и 90%-ная для пропанола, т.к. в смесях типа вода-спирт в процессе сольватации конкурентно участвуют оба растворителя, а в смесях типа спирт-толуол последний выполняет роль инертного разбавителя.

На основании результатов, представленных на рис. 1 и 2, методом сдвига равновесия были вычислены сольватные числа реагента и хелатов по полярным органическим растворителям (табл. 2).

Таблица 2

Результаты расчетов сольватных чисел (b) хелата и реагента по полярным органическим растворителям (S)

| Среда | Метод разделения | C_s , % | $b \pm \Delta b$ (n) |
|--|-------------------|-----------|----------------------|
| Хелат ($C_{Ge} = 8,8 \cdot 10^{-6}$ М, $C_R = 1,6 \cdot 10^{-6}$ М) | | | |
| этанол – вода | без разделения | 24 – 48 | $7,7 \pm 0,3$ (7) |
| этанол – вода | без разделения | 48 – 75 | $8,0 \pm 0,1$ (9) |
| 2-пропанол – вода | без разделения | 39 – 75 | $3,6 \pm 0,1$ (15) |
| 2-пропанол – толуол | центрифугирование | 12 – 32 | $4,1 \pm 0,2$ (6) |
| гексанол-1 – толуол | центрифугирование | 22 – 54 | $4,2 \pm 0,5$ (8) |
| Реагент ($C_R = 1,6 \cdot 10^{-6}$ М) | | | |
| этанол – вода | без разделения | 48 – 70 | $7,1 \pm 0,5$ (7) |
| 2-пропанол – вода | без разделения | 39 – 67 | $3,6 \pm 0,2$ (11) |

Анализ данных табл. 2 позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, сольватное число реагента по этанолу в 2 раза превышает эту величину по пропанолу, что позволяет предполагать в водно-этанольных смесях образование двумерной сетки водородных связей. При этом каждая ОН-группа реагента взаимодействует двумя молекулами этанола, а в водно-пропанольных смесях – только с одной молекулой спирта в виду стерических затруднений. Та же закономерность проявляется и при сравнении сольватных чисел хелатов, полученных при использовании смесей вода – этанол, вода – пропанол, толуол – пропанол и толуол – гексанол.

Во-вторых, сольватные числа реагента соизмеримы по величине с сольватными числами хелатов при использовании одинаковых условий, что позволяет судить о внешнесферном механизме сольватации.

В табл. 3 представлены результаты вычисления стехиометрических коэффициентов хелата по фенилфлуорону, из которых следует, что при $C_{Et} = 24\%$ и $C_{HCl} = 0,6\text{ М}$ в отсутствие других стабилизаторов образуется хелат со стехиометрическим коэффициентом, близким к пяти, в то время как в смесях, содержащих высокие концентрации органического растворителя ($\geq 70\%$) и более низкие концентрации соляной кислоты ($0,1 - 0,25\text{ М}$) образуется хелат типа $Ge(\Phi\Phi)_3$.

На основании представленных в работе результатов обобщенную формулу фенилфлуороната германия можно выразить следующим образом:



где $[Ge(H_2R)_2 A_2]$ – стехиометрический нейтральный хелат, малорастворимый в воде [7], в котором A^- – гидроксидный или хлоридный ион; S – полярный органический растворитель, взаимодействующий с хелатом по свободным ОН-группам реагента; x – число молекул реагента во внешней сфере, которое может быть равно 0, 1, 2 и 3; y – сольватное число хелата по органическому растворителю, которое принимает значения 4 (чаще всего) или 8 (при использовании этанола).

Таблица 3

Результаты расчетов стехиометрических коэффициентов хелата по реагенту (b)

| $C_s, \%$ | $C_{HCl}, \text{ М}$ | Метод сдвига равновесия ($b \pm \Delta b (n)$) | Метод относительного выхода (b) |
|--|----------------------|--|---------------------------------|
| S – этанол ($C_{Ge} = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ М}$) | | | |
| 24 | 0,6 | 3,0±0,1 (9) | 3 |
| | | 5,3±0,5 (6) | 5,5 |
| 48 | 0,6 | 2,8±0,2 (7) | 2,5 |
| | | 5,3±0,4 (6) | 5,0 |
| 93,7 | 0,1 | 1,6±0,1 (5) | 1,5 |
| | | 3,5±0,7 (5) | 3,0 |
| S – 2-пропанол ($C_{Ge} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$) | | | |
| 70 | 0,25 | 2,8±0,2 (8) | 3,0 |
| S – диметилформамид ($C_{Ge} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$) | | | |
| 80 | 0,12 | 3,2±0,3 (7) | 3,0 |

Изучение зависимости относительного выхода хелата $\Delta A / C_{Ge}$ от соотношения $\Delta A / \Delta A_{пр}$ (рис. 3), показало, что при высоких концентрациях органического растворителя (80–90 %) фенилфлуоронат германия является мооядерным хелатом, а при низкой концентрации (35 % этанола) – ассоциированным соединением.

Таким образом, уменьшение доли воды в водно-органических смесях приводит к увеличению растворимости и устойчивости хелатов и сопровождается образованием более мелких частиц светопоглощающих соединений – уменьшаются числа координированных молекул реагента во внешней сфере и вероятность образования гомополиядерных комплексов. В итоге достигаются максимальные значения молярных коэффициентов погашения, что имеет большое практическое значение при спектрофотометрическом определении микроколичеств германия в природных и технологических объектах.

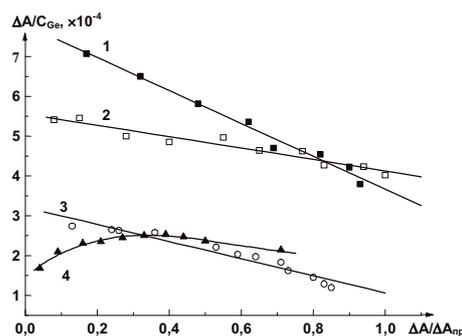


Рис. 3. Зависимость относительного выхода хелата $\Delta A / C_{Ge}$ от соотношения $\Delta A / \Delta A_{пр}$, $l = 0,3$ см: 1 – $C_R = 0,98 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{изп} = 90$ %, $\lambda = 510$ нм; 2 – $C_R = 1,62 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{DMF} = 80$ %, $\lambda = 510$ нм; 3 – $C_R = 0,98 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{DMF} = 80$ %, $\lambda = 510$ нм; 4 – $C_R = 1,62 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{Et} = 35$ %, $\lambda = 519$ нм

Литература

1. Бургер, К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах / К. Бургер. – М.: Мир, 1984. – 192 с.
2. Гутман, В. Химия координационных соединений в неводных растворах / В. Гутман. – М.: Мир, 1984. – 220 с.
3. Кукушкин, В.Ю. Теория и практика синтеза координационных соединений / В.Ю. Кукушкин, Ю.Н. Кукушкин. – Л.: Наука, 1990. – 264 с.
4. Балыкин, В.П. / В.П. Балыкин, Э.И. Руденко, В.В. Рогулин и др. // Тез. докл. 5-й международной конференции по аналит. химии М., Россия. – 25–28 сентября 1995. – С. 3.
5. Балыкин, В.П. / В.П. Балыкин, Э.И. Руденко, Л.О. Иванова и др. // Вестник Челяб. ун-та, Серия 4 «Химия» – 1996. – № 1. – С. 3–13.
6. Руденко, Э.И. / Э.И. Руденко, Т.А. Ивановна, В.П. Балыкин и др. // Вестник Челяб. ун-та, Серия 4 «Химия», – 2001. – № 1. – С. 109–122.
7. Назаренко В.А. Триоксифлуороны / В.А. Назаренко, В.П. Антонович. – М.: Наука, 1973. – 182 с.

Поступила в редакцию 18 января 2008 г.

STOICHIOMETRY AND PHENYL FLUORONATE OF GERMANIUM IN THE MIXED SOLVENTS

Using the spectrophotometric methods the authors determined a generalized formula of phenyl fluoronate of germanium (the hyperstoichiometric molecular chelate), its content mainly depends on the organic solvent nature and concentration. They found that with the increase of the spirit content in the water-alcohol mixture the optic and kinetic chelate characteristics change, it restructures and the dissolved small particles are formed which have the maximum rate of the solvent numbers and molar extinction coefficients.

Keywords: germanium, phenylfluorone, complexing, stoichiometry.

Eleonora I. Rudenko – Cand.Sc. (Chemistry), Associate Professor, Analytical and Physical Chemistry Department, Chelyabinsk State University.

Руденко Элеонора Иосифовна – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая и физическая химия», Челябинский государственный университет

Marina Yu. Belkanova – Cand.Sc. (Chemistry), Associate Professor, Water Supply and Disposal Department, South Ural State University.

Белканова Марина Юрьевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Водоснабжение и водоотведение», Южно-Уральский государственный университет.
e-mail: marinabelkanova@mail.ru

Natalya V. Nabokova – Laboratory Assistant, Analytical and Physical Chemistry Department, Chelyabinsk State University.

Набокова Наталья Валерьевна – лаборант, кафедра «Аналитическая и физическая химия», Челябинский государственный университет.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕРМИЧЕСКИХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (Ca, Sr, Ba, Ra) И МАГНИЯ

А.Г. Рябухин

На примере оксидов щелочно-земельных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) и Mg показана адекватность математической модели расчета энтальпии разрушения (образования) кристаллических решеток соединений справочным данным. Количественно подтверждена идея о том, что прочность связи в подобных соединениях определяется исключительно кулоновским межчастичным взаимодействием.

Ключевые слова: энтальпия, кристаллическая решетка, оксиды, щелочно-земельные металлы.

Введение

Исследование кристаллохимических характеристик оксидов ЩЗМ и магния по методикам, отличных от используемых сегодня (практически они являются описательными или сугубо приближенными), имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение в связи с широким промышленным использованием этих соединений.

В работе [1] впервые была высказана идея о необходимости разделения на две компоненты энтальпии разрушения кристаллической решетки (с позиции принятой в термодинамике терминологии следует говорить об энтальпии образования). Идея оформлена в простую математическую модель, результаты расчетов по ее уравнениям подтверждены многочисленными справочными данными. Для получения аналитического выражения была использована разработанная ранее математическая модель расчета эффективных ионных радиусов [2, 3], согласующаяся с лучшими рентгеновскими определениями параметров кристаллических решеток.

Основными целями предлагаемой концепции являются:

- получение на базе литературных экспериментальных данных новых сведений о свойствах веществ;
- возможность уточнения уже имеющейся, часто противоречивой информации.

Электромагнитное (кулоновское) взаимодействие между частицами (в настоящее время условно подразделяется на типы химических связей) определяет расстояние между ними (межструктурное расстояние r_p), их пространственное расположение, то есть кристаллическую структуру. Из вышесказанного следует, что для корректного определения взаимосвязей необходимо выполнение следующих условий.

1. Вещества кристаллизовались в одинаковых структурах.

2. Катионы имели одинаковое электронное строение, состав и зарядность. То же относится и к анионам.

Этим требованиям отвечают оксиды щелочно-земельных металлов и магния, кристаллизующихся в кубической структуре NaCl (Fm3m-4), имеющих электронное строение катионов s^2p^6 ($z_k = 2+$) и аниона s^2p^6 ($z_a = 2-$). Оксид бериллия не соответствует сформулированным условиям (структура ГПУ, электронное строение иона $Be^{2+} - s^2$). При расчетах энтальпия выражается в кДж·моль⁻¹, расстояние – в ангстремах (10^{-8} см).

Результаты расчетов и их обсуждение

По определению энтальпия разрушения кристаллической решетки $\Delta H_{кр}$ [4, 5]

$$\Delta H_{кр}(K_xA_y) = x \Delta_f H(K^{y+}, r) + y \Delta_f H(A^{x-}, r) - \Delta_f H(K_xA_y, k). \quad (1)$$

В соответствии с моделью расчета $\Delta H_{кр}$ определяется как сумма двух составляющих:

$$\Delta H_{кр} = \Delta H_0 + \Delta H_{вз}. \quad (2)$$

ΔH_0 – энтальпия нулевого уровня (аналог первых констант в ур. М. Борна, А.Ф. Капустинского [4, 5]), являющаяся постоянной величиной для рассматриваемых рядов соединений,

$$\Delta H_0 = 114,174 z_k^2 z_a^2 f_1, \quad (3)$$

$\Delta H_{\text{вз}}$ – кулоновский вклад в $\Delta H_{\text{кр}}$, определяющий величину межчастичного взаимодействия:

$$\Delta H_{\text{вз}} = \frac{103,7074 A_M z_k z_a K}{r_p} f_2. \quad (4)$$

Коэффициенты 114,174 и 103,7074 – постоянные (для любых кристаллических структур), являющиеся комбинацией фундаментальных констант [1]; A_M – число Маделунга ($A_M(\text{NaCl}) = 1,747565$); K – координационное число катиона; f_1 и f_2 – структурные константы.

Для рассматриваемых оксидов $f_1 = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,408248$; $f_2 = \frac{3}{4} \cdot 3\sqrt{2} = 3,1811981$.

После подстановки численных величин уравнение (2) принимает вид

$$\Delta H_{\text{кр}} = 745,781 + \frac{6920,251}{r_p}. \quad (5)$$

В расчетах использовано значение $\Delta_f H^\circ(\text{O}^{2-}, \text{г}) = 1069,128 \pm 0,116$ [1] и $r^0(\text{O}^{2-}) = 1,35806$.

В таблице приведены необходимые исходные (справочные) данные и результаты расчетов. Эти же результаты представлены на рисунке.

Сравнение данных колонок 6 и 8 таблицы говорит об их хорошем согласии. Рисунок свидетельствует о линейной зависимости $\Delta H_{\text{кр}}$ от r_p^{-1} в соответствии с уравнением (5). Линейность зависимости $\Delta H_{\text{кр}} - r_p^{-1}$ при отсутствии свободного члена говорит о том, что прочность химической связи в рассмотренных соединениях определяется только кулоновским (электромагнитным) взаимодействием.

Таблица

Энтальпии взаимодействия и разрушения кристаллической решетки оксидов щелочно-земельных металлов и магния

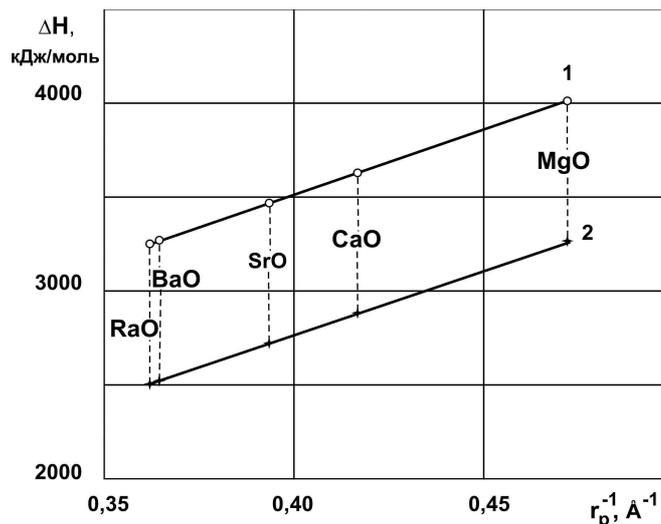
| MeO | r_k° , [1] | r_p , [1] | $\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г})$, [6] | $-\Delta_f H(\text{MeO}, \text{к})$, [6, 7] | $\Delta H_{\text{кр}}$, ур. (1) | $\Delta H_{\text{вз}}$, ур. (5) | $\Delta H_{\text{кр}}$, ур. (5) |
|-----|-------------------|-------------|--|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| MgO | 0,72864 | 2,11850 | 2341,647± ±0,837 | 597,310± ±2,929 | 4012,209± ±3,837 | 3266,580 | 4012,361 |
| CaO | 1,01202 | 2,39950 | 1925,856± ±0,837 | 635,089± ±0,926 | 3629,079± ±1,906 | 2883,696 | 3629,477 |
| SrO | 1,15779 | 2,54150 | 1796,034± ±2,092 | 603,082± ±1,004 | 3468,244± ±3,203 | 2722,897 | 3468,678 |
| BaO | 1,36369 | 2,74347 | 1653,140± ±2,929 | 543,920± ±2,092 | 3270,314± ±5,128 | 2522,445 | 3268,226 |
| RaO | 1,38269 | 2,76235 | 1661,787± ±4,184 | 520,071± ±4,184 | 3250,985± ±4,184 | 2505,204 | 3250,985 |

Заключение

1. Расчеты по разработанной математической модели согласуются с экспериментальными (справочными) данными (в пределах их доверительных интервалов) для оксидов щелочно-земельных металлов и магния.

2. Подтверждена линейная зависимость энтальпии разрушения (образования) кристаллической решетки оксидов щелочно-земельных элементов и магния от обратной величины межъядерных расстояний.

3. Количественно показано влияние величины энтальпии взаимодействия кристаллической решетки на прочность связей.



Зависимость энтальпии разрушения кристаллической решетки (1) и энтальпии взаимодействия (2) оксидов ЩЗМ и магния от обратной величины межструктурного расстояния:
 о – справочные данные, — – результаты расчета

Литература

1. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. Монография / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2001. – 115 с.
2. Ryabukhin, A.G. Effective ionic radii / A.G. Ryabukhin // Высокотемпературные расплавы. ЧГТУ–ЧНЦ УрО РАН. – 1996. – № 1. – С. 33–38.
3. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы структурных составляющих шпинелей / А.Г. Рябухин // Высокотемпературные расплавы. ЧГТУ–ЧНЦ УрО РАН. – 1996. – № 1. – С. 39–41.
4. Краткая химическая энциклопедия. / под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: СЭ. – Т. 5. – 1967. – 1184 с.
5. Измайлов, Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. – М.: Химия, 1976. – 488 с.
6. Термические константы веществ. Спр. в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, ВИНТИ. – Вып. 9. – 1979. – 574 с.
7. Химическая энциклопедия. – М.: СЭ – БРЭ. – Т. 4. – 1995. – 693 с.

Поступила в редакцию 27 апреля 2008 г.

INTERACTION OF THE THERMAL AND CRYSTAL CONSTANTS OF THE ALKALINE-EARTH ELEMENTS OXIDES (CA, SR, BA, RA) AND MAGNESIUM

Taking the alkaline-earth elements oxides (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) and Mg as a sample the authors show the validity of the mathematical model of estimation of the enthalpy of destruction (formation) of the crystal pattern connection to the reference data. They prove the idea that bounding strength in the connections of this type is determined by coulombian interparticle interactions.

Keywords: enthalpy, lattice, oxides, alkaline earth metals.

Ryabukhin Alexander Grigorievich – Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Department, South-Ural State University.

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедры «Физическая химия», Южно-Уральский государственный университет.

ЭМИССИОННО-ВОЛНОВАЯ ДВОЙСТВЕННОСТЬ ПОВЕДЕНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОКСИГИДРАТАХ d- и f- ЭЛЕМЕНТОВ

Ю.И. Сухарев

Обзорная работа, в которой показаны все значимые результаты, с неопровержимостью свидетельствующие в пользу эмиссионно-волнового поведения коллоидно-химических систем. Рассматривается эмиссионно-волновая двойственность поведения периодических процессов в оксигидратах d-, f- элементов. Экспериментально показаны нелинейные свойства оксигидратных гелевых систем, в которых наблюдается сложная система движения, как линейно-перемещательного и колебательно-вращательного крупных макромолекулярных образований (микроэлектрофорез), так и ионного потокового направленного колебательного перемещения внутри или вокруг них.

Ключевые слова: эмиссионно-волновое поведение, коллоидно-химические системы, периодические процессы, оксигидраты, d-, f-элементы, линейно-перемещательное движение, колебательно-вращательное движение.

Введение

Известна следующая сентенция: новое есть хорошо забытое старое!

В реальной исследовательской работе приходится зачастую переоткрывать это старое, медленно продвигаясь вперед, создавая нечто совершенно новое, неизвестное. При этом надо и отдать должное ученым – первопроходцам и пионерам в данной области, их эрудиции, научному тщанию и научной честности. Это в полной мере относится к создателям эмиссионно-волновой теории периодических процессов коллоидно-химических систем.

Довольно давно, в период с 1910 по 1930 годы, рядом исследователей, такими как Стефан Ледюк [1], Ф. Шемякин, П. Михалев [2], были выдвинуты основные положения эмиссионно-волновой теории периодических процессов коллоидно-химических систем. Практическое же развитие коллоидной химии в последующем и до настоящего времени шло по «эмиссионному» пути [3]. «Волновые» работы типа реакций Белоусова–Жаботинского – это та же двойственность поведения химических систем, но не коллоидных. Однако, как показано нами в [4, 5], большое количество интереснейших коллоидно-химических явлений может быть обнаружено и понято только используя волновые нелинейные свойства коллоидов, то есть с позиций эмиссионно-волновой теории периодических процессов. Фактически в данном сообщении и обосновывается именно такой подход. Основной же математической формулой эмиссионно-волновой теории является выражение (практически подобное уравнению де-Бройля для микромира)

$$\lambda \cdot \nu = \text{const},$$

то есть произведение расстояния между соседними максимумами волнового процесса (λ) на скорость распространения поля диффузии (ν) есть величина постоянная. Эта величина называется константой периодичности. Из выражения для вектора потока диффузии и вектора скорости ясно, что

$$\Delta \bar{x} \cdot \Delta \bar{\nu} \geq D.$$

Таким образом пульсационные колебания ионных потоков, предложенные нами в предыдущих работах [6, 7], должны совершаться около некоторого постоянного коэффициента диффузии, который мы и оценили расчетно в предыдущей работе этого журнала [19].

Покажем некоторые очень значимые результаты, которые с неопровержимостью свидетельствуют в пользу подобной двойственности эмиссионно-волнового поведения коллоидно-химических систем. При этом, как мне кажется, явления эмиссии ионов и частиц доказывать не нужно. Это очевидно.

Экспериментальные результаты

1. Периодичность изменения эффективных коэффициентов диффузии

Пульсационная периодичность ионов $Y3+$ в геле кремниевой кислоты с течением времени была обнаружена нами в экспериментальной работе [8]. На рис. 1 приведены результаты измерения некоторых эффективных коэффициентов диффузии ионов иттрия и иттербия в формирующемся геле кремниевой кислоты при $pH = 4.0$.

Измеряемые методом «движущейся границы» коэффициенты диффузии формируются периодическим связыванием части ионов в адсорбционные с оксигидратом поликремниевой кислоты комплексы. Эффективные коэффициенты диффузии складываются из молекулярной составляющей и квази-конвективной компонент. Наложение разнофакторных влияний на процесс формирования живущего геля создаёт сложную картину диффузии. Все эти колебания взаимозависимы, поэтому общая картина представляется фрактальной.

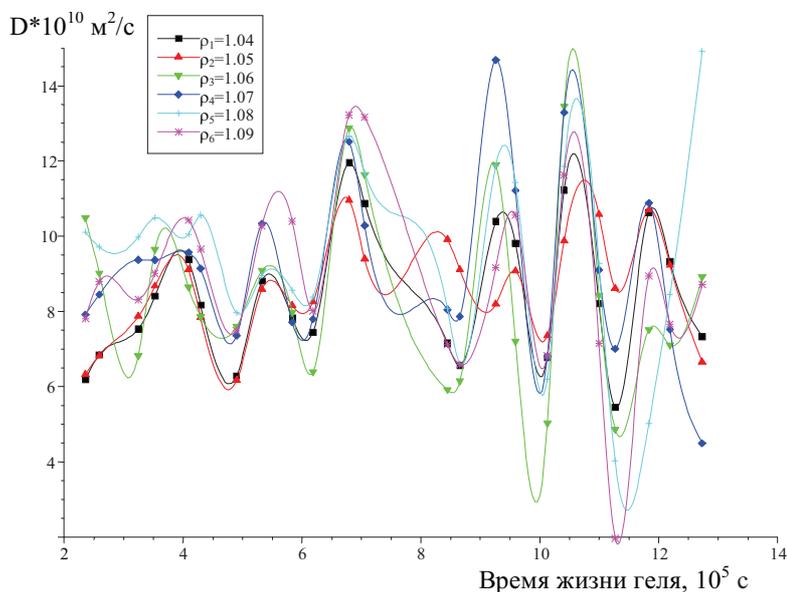


Рис. 1. Диффузия ионов $Y3+$ в гель кремниевой кислоты при $pH = 4.0$ (ρ – плотность исходного раствора метасиликата натрия в $г/см^3$)

Математическое описание экспериментальных зависимостей, имеет вид:

$$D \cdot 4 \cdot 10^{10} = a + b \ln \left[b_1 \cos(b_2 \cdot t \cdot 10^{-4} + b_3) + b_4 \sin(b_5 \cdot t \cdot 10^{-4}) + b_6 \right] + c_1 (t \cdot 10^{-4}) + c_2 \ln \left[t \cdot 10^{-4} \right]. \quad (1)$$

2. Квантованность радиусов пейскекоров оксигидратных гелей

Авторами [10, 11] обнаружено также следующая важная периодичность, которая свидетельствует в пользу волновой природы гелевых оксигидратных систем: круговые радиусы пейскекоров- аттракторов оксигидратных гелей квантованы, то есть меняются дискретно. Это положение опосредовано подтверждает идеи японского физика Окая [9], высказанными им в 1918 г. Он полагал, что все естественные процессы могут быть квантованы и что, таким образом, квантование не ограничивается только энергией. Удивительно, но за такой большой промежуток времени эта теоретическая идея осталась совершенно не разработанной.

Попробуем объяснить явление, исходя из системы уравнений гидродинамики, которая рассмотрена нами с Марковым Б.А. в [4, 5] для периодически изменяющегося оксигидратного геля:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v}, \vec{\nabla}) \vec{v} = \nu \vec{\nabla} \Delta V + \vec{f}, \quad (2)$$

$$\vec{v} = \text{grad } V,$$

Убирая градиент и вводя выражение $V = -\nu \ln \Psi$, получим следующее соотношение для Ψ :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \nu \Delta \Psi + f \Psi. \quad (3)$$

Если мы разложим Ψ в ряд по собственным функциям шара, то для Фурье-компонент Ψ получим соотношение $\frac{\partial \Psi_{nm}}{\partial t} = \frac{\nu}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi_{nm}}{\partial r} \right) - \frac{n(n+1)}{r^2} \Psi_{nm} + \frac{A}{r} \Psi_{nm}$, где $\frac{A}{r}$ – потенциал, определяемый пучностью Лизеганга. Таким образом, разыскивая Ψ_{nm} в виде

$\Psi_{nm} = \sum_{k=1}^{\infty} J_{n+1/2}(\alpha r) \psi_{nmk}(t)$, найдем, что α – нули функций Бесселя, то есть получаем, что радиу-

сы аттракторов квантованы. То есть дальность продвижения жёстких стенок из гелевых диполей ограничивается нулями собственной функции – или, если говорить с физической точки зрения – ограничиваются видом начального условия, силой кинематической вязкости, которая заставляет аттрактор прекратить рост вне зависимости от взаимодействия с другими аттракторами.

Пульсационная диффузия [2] и реакции полимеризации в оксигидратах позволяют запустить механизм формирования аттрактора и закладывают в него информацию о критическом радиусе роста. Диполи и их взаимодействие обеспечивают «жёсткие стенки», которые не дают аттрактору развалиться под растворяющим или пептизирующим воздействием внешней среды. Кинематическая вязкость, согласуясь с начальными условиями, ограничивает рост аттрактора, опираясь на стартовые условия появления аттрактора.

3. Бифуркация удвоения радиуса пейсмекеров в гелевых оксигидратных системах

Продолжая исследование круговых автоволновых пейсмекеров оксигидратных гелей авторы [12, 13, 14] рассмотрели микроструктуру геля оксигидрата иттрия и циркония (ОГИ, ОГЦ) в магнитном поле.

Свежеполученные гели ОГИ помещали в ячейку толщиной $1 \cdot 10^{-3}$ м или между двумя плотно сжатыми покровными стеклами. Облучение проводили в постоянном магнитном поле с напряженностью 980 эрстед. Слой толщиной $1 \cdot 10^{-3}$ м облучали 40 мин, тонкий слой между покровными стеклами – 10 мин. Более длительное облучение тонкого слоя осуществить не удалось из-за быстрого высыхания геля. Линии магнитной индукции располагались по нормали к слою образца. Необлученные оксигидратные гели ОГИ выдерживали столько же времени в темноте.

При анализе микрофотографий можно рассчитать радиусы неких круговых концентрических образований, подобных пейскекерам в автоволновых процессах формирования гелей оксигидрата циркония [10, 11]. Появление подобных образований, очевидно, обусловлено неоднородностью активной возбудимой гелевой среды, а именно присутствием внутри нее группы автоколебательных элементов. В местах соприкосновения пейсмекеров происходит образование непрозрачных кристаллитных зародышей своеобразной повторяющейся формы.

При изучении микроструктуры образцов наблюдалось появление трех-, четырех-, пяти- и шестигранных зародышей с вогнутыми гранями. Подобная форма является следствием взаимодействия круговых концентрационных пейсмекеров гелевой фазы, развивающихся по автоволновому механизму полимеризации. Поскольку основную роль в распространении волны возбуждения играют подвижные гелевые фрагменты, то в местах контакта пейсмекеров возникает значительный градиент концентрации, приводящий к формированию обнаруженных кристаллитов. Таким образом, представляется возможным экспериментально оценить диаметр полимеризационных круговых пейсмекеров в геле.

Диаметр обнаруженных пейсмекеров в гелях оксигидрата циркония практически не зависит от температуры изучаемой системы оксигидрата циркония (в интервале $10 \dots 50$ °С), концентрации матрицеобразующего элемента в системе, то есть вязкости. Обнаружено четыре типоразмера пейсмекеров, имеющих, с учетом ошибки измерения, следующие диаметры: $\sim 4,0 \cdot 10^{-6}$, $8,0 \cdot 10^{-6}$, $12,0 \cdot 10^{-6}$, $16,0 \cdot 10^{-6}$ м, то есть наблюдается строгая количественная дискретность образования сферических форм пейсмекеров в оксигидратном геле циркония.

Последующие исследования ОГИ и анализ экспериментальных результатов показал, что существует два ряда возможных пейсмекеров, один из которых обладает меньшей вероятностью образования. Магнитное поле способствует проявлению третьего ряда пейсмекеров, характеризующегося довольно большими линейными размерами. Точные значения диаметров пейсмекеров оксигидрата иттрия приведены в таблице.

После воздействия магнитным полем на образец оксигидрата иттрия толщиной $1 \cdot 10^{-3}$ м зафиксировано появление пейсмекеров больших диаметров ($4,69 \cdot 10^{-6}$ м). При облучении образца в тонком слое размеры пейсмекеров не изменяются, вне зависимости от того, выдерживали его в магнитном поле, или нет (см. таблицу). Это может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых, силы адгезии частиц геля со стенками кюветы слишком сильны, что мешает им перемещаться и образовывать крупные надструктуры. Во-вторых, время воздействия магнитного поля оказалось недостаточным, чтобы создать в структуре геля заметные изменения.

У образцов, облученных магнитным полем в слое $1 \cdot 10^{-3}$ м, наблюдаются пейсмейкеры, образующие шести- и даже семигранные кристаллиты. Для образцов, не облученных в поле, наиболее характерны пейсмейкеры, образующие трех- или четырехгранные кристаллиты.

Таблица

| Типоразмерные ряды диаметров пейсмейкеров гелей ОГИ | | | | |
|---|---------------------------------------|--|---|---|
| Выделенные ряды пейсмейкеров | Исследованные гели оксигидрата иттрия | | | |
| | Необлученные, толщиной 10^{-3} м | Облученные в течение 40 мин., толщиной 10^{-3} м | Необлученные, тонкий слой (под покровным стеклом) | Облученные в течение 10 мин., тонкий слой (под покровным стеклом) |
| | (1) | (2) | (3) | (4) |
| Размеры пейсмейкеров, $\times 10^{-6}$, м | | | | |
| 1 | 0,46 → 0,93 → → 1,9 → 3,7 | 0,46 → 0,93 → → 1,85 → 3,7 | 0,46 → 0,93 → → 1,85 → 3,70 | 0,46 → 0,93 → → 1,85 → 3,70 |
| 2 | 1,39 → 2,78 | 1,39 → 2,78 | 1,39 → 2,78 | 1,39 → 2,78 |
| 3 | – | 2,32 → 4,69; | 2,31 → 4,63 | 2,31 → 4,60 |

Магнитное поле способствует деагрегации (своеобразному разрыхлению) полимерной матрицы геля, его хаотической организации. Оно активизирует высвобождение сорбционных центров, аморфизируя матрицу. Подобным процессом в частности объясняется ранее отмеченное возрастание сорбционной активности воздушно-сухих гелей оксигидрата иттрия после воздействия магнитного поля [12].

Оксигидрат иттрия мы рассматриваем как некую пульсирующую среду, колебательные процессы в которой определяются полимерными самоорганизующимися фрагментами, взаимодействие этих фрагментов описано в [13]. Эта среда практически аналогична колебательной системе оксигидрата циркония.

Абсолютный диаметр обнаруженных пейсмейкеров оксигидрата иттрия меньше, чем у оксигидрата циркония.

В нашем случае гелевые пейсмейкеры также имеют волновую природу. Исходя из этих представлений, оксигидратные системы в общем случае можно интерпретировать как динамические. Сравнивая полученные данные по размерам пейсмейкеров оксигидратов иттрия и циркония можно обнаружить, что все они обладают замечательным свойством: во всех приведенных рядах пейсмейкеров последующие значения радиусов удваиваются.

В теории хаоса [14] подобный результат получен Фейгенбаумом [15].

4. Объемная дилатансия и размеры пейсмейкеров

Эффект дилатансии в оксигидратных гелевых системах определяется резонансом [16, 17], при котором колебания плотности геля накладываются на вращения некоторой области D и один из векторов поляризации резко увеличивается (стохастический резонанс). Это наблюдается на разрывных участках экспериментальных кривых полной реологической кривой.

В названной области D при резонансе происходят значительные структурные изменения. Дилатантная разорванность кривой ПРК определяется прежде всего геометрическими размерами гелевых пейсмейкеров. Пейсмейкеры малых диаметров способствуют периодическому сжатию геля, его полимерному связыванию, упорядочению и увеличению скорости течения геля. Наоборот, пейсмейкеры большого диаметра ($12 \cdot 10^{-6}$ и более, м) провоцируют «распухание» геля. Это «распухание» свидетельствует о формировании аморфного, неструктурированного вещества, что снижает скорость течения.

В коллоидных гелевых системах пространственное сохранение спиралеобразных гелевых закруток определяется дисперсионно-коллоидной средой, которая механически разобщает возникшие закрутки (эффект дилатансии). Для коллоидных систем, вероятно, это основная причина фиксирования гелевой спиралеобразной структуры, так как при этом силовое взаимодействие

между спиральными волнами быстро падает с увеличением линейного разобшающего расстояния.

Исследованы особенности термических превращений образцов ОГЦ и их зависимость от параметров синтеза. Для всех исследованных образцов интервал температур эндотермических эффектов составляет 363,7–417,5 К. Для экзотермических эффектов установлены следующие температурные интервалы: 623–723 и 749–830,9 К. Показан колебательный характер изменения термогравиметрических характеристик, который определяется автоволновыми процессами полимеризации, протекающими при синтезе (в процессе реологических исследований).

Все параметры эндо- и экзотермических процессов определяются разнообразием типов пейсмейкеров, их размерами, возникающими вследствие концентрационной неоднородности гелей оксигидрата циркония. Изменение параметров синтеза, например увеличение сдвигового напряжения, приводит к снижению разнообразия типов пейсмейкеров и их среднего диаметра, но поскольку диаметр пейсмейкеров изменяется дискретно, то изменение параметров синтеза вызывает колебательный характер термогравиметрических характеристик образцов ОГЦ.

5. Оператор Лизеганга, периодическая изотерма состояния

Для описания периодических самоорганизующихся систем нами предложено использовать так называемый оператор Лизеганга [16]. Описывая самоорганизующиеся процессы в геле ограничимся простейшей одномерной моделью, которая позволяет проиллюстрировать поведение оператора Лизеганга и, соответственно, изменение концентрации сорбата. Для описания такой самоорганизации используем уравнение диффузии с введением оператором Лизеганга:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + L[u], u|_{x=0} = u_0, u|_{t=0} = u_0 = \text{const}, u|_{x=l} = u_0. \quad (4)$$

Здесь приняты следующие обозначения: D – коэффициент диффузии, l – длина отрезка, на котором мы рассматриваем уравнение, $L[u]$ – оператор Лизеганга, u, u_0 – некоторые текущие и начальные значения концентрации структурирующих фрагментов.

Рассмотрим различные виды операторов Liesegang. В простейшем случае можно расписать оператор Liesegang в виде известной периодической функции и считать справедливым такое равенство $L[u] = \alpha \cos \omega t$. Тогда дифференциальное уравнение примет следующий вид:

$\frac{\partial u}{\partial t} = \alpha \cos \omega t$. В результате концентрацию структурирующих фрагментов записываем равной $u = (\alpha/\omega) \sin \omega t$, полагая, что начальное условие есть нуль. Это простейший способ моделирования колебательной системы.

Использовали также и другие формы записи этого оператора; их вид, как и построение решения приводится ниже.

Величина u может быть описана как $u = A \sin(\omega t)$, $u = A \arcsin(\sin(\omega t))$, где t – время, ω – частота данных колебаний, A – амплитуда. Или, в более сложном случае можно записать

$$\frac{\partial u}{\partial t} = auL[u], \quad (5)$$

когда решение уравнения имеет вид $u = A \exp(\arcsin(\sin(\omega t)))$ в тех же обозначениях.

Введение оператора Лизеганга оправдано тем, что с помощью этого оператора можно математически достаточно просто описывать сложные периодически развивающиеся процессы сорбции во времени. При этом мы не связаны необходимостью находить аналитический вид непротых сорбционных гамильтонианов системы.

Подобное описание возможно сделать для мезофазоподобных систем, когда определенная группа обменных центров (доменов) ведет себя как жидкокристаллическая, то есть работает когерентно-согласованно. Поэтому при описании изотерм сорбции можно иметь дело только с некоторыми энергетически усредненными функциональными обменными группами, которым приписываем (или навязываем) свойство сепарабельности.

При экспериментальном изучении сорбционного поведения геля, изотерма сорбции во времени ($u = f(t)$) нередко имеет непротой колебательный характер (рис. 2), который не сводится к

одной частоте колебаний той или иной формы; графики получаются более сложными и даже непериодическими.

Адекватное описание реальных изотерм сорбции в нелинейных оксигидратах может быть проведено, используя выше названный принцип сепарабельности для оксигидратных систем. Этот принцип в нашем случае имеет конкретный физический смысл. Как установлено ранее в [10], имеется определенное количество пейскекеров в геле, то есть некоторых фрагментарно квантованных (то есть дискретных) частей геля, не взаимодействующих между собой, и определяющих значимое количество n операторов Liesegang. Выполненные расчеты свидетельствуют, что количество значимых частот действительно составляет не более пяти. В то же время именно они дают суммарный эффект сорбции. В случае гелей оксигидрата циркония такое количество пейскекеров равно 3–5 [10]. Пейскекеры большого диаметра уже мало отличаются от аморфной неструктурированной фазы геля.

Расчет изотерм состояния (сорбции) ионов иттрия (3) гелями оксигидрата циркония в условиях насыщения гелевой фазы ионами иттрия (3) выполняли, в предположении, что максимальное количество пейскекеров равно пяти и выполняется оператор Liesegang. Условия насыщения выбраны в предположении, что процессы пептизации (деструкции) гелевой фазы в этих условиях проявляются в максимальной степени. В общем виде изотерма состояния записывается так:

$$u = u_0 + \sum_{i=1}^n A_i \arcsin(\sin(\omega_i t + \varphi_i)), \quad (6)$$

где u_0 – некоторое среднее значение сорбции, ммоль/г, ω_i – частота колебаний, φ_i – фазовое отклонение, величина i – может изменяться от 1 по крайней мере до 5.

Рассматривая изотермы сорбционного состояния с точки зрения нелинейной сорбционной динамической системы далекой от состояния равновесия, вполне логично рассматривать их как некоторые поверхности сечения в координатах $u = f(c_p)$. Данный подход развит Пуанкаре–Биркгофом [14]. Изотермические состояния вида $u = f(c_p)$ записываются так:

$$u = u_0 + \sum_{i=1}^n A_i \arcsin(\sin(\omega_i c_p + \varphi_i)). \quad (7)$$

Характер экспериментальных и расчетных изотерм для сравнения представлен в приложе-

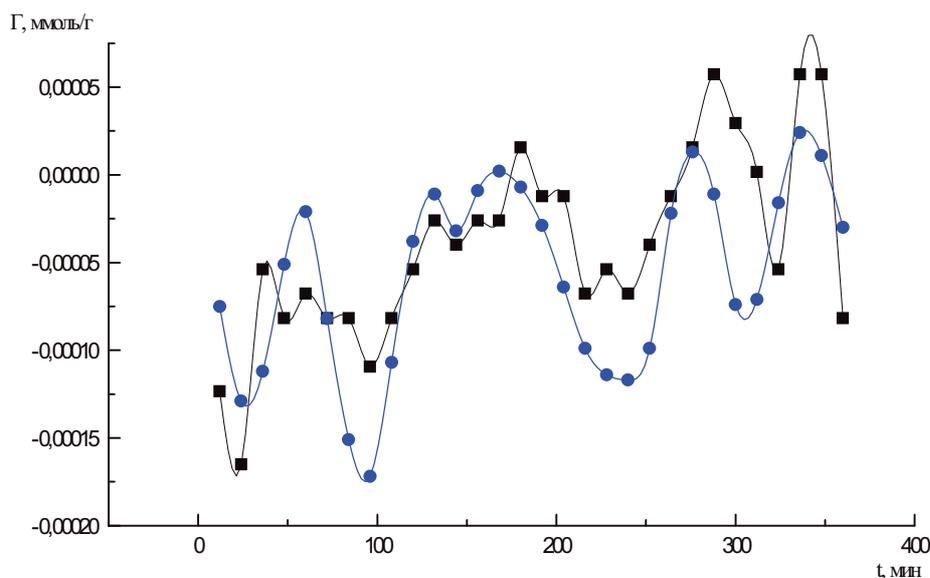


Рис. 2. Расчетная изотерма сорбции ионов иттрия:

$$\Gamma = u = 0,000000 - 0,000020 \cdot \arcsin(\sin(13,40000 \cdot t - 1,800000)) + 0,000030 \cdot \arcsin(\sin(3,80000 \cdot t - 3,300000)) - 0,000030 \cdot \arcsin(\sin(6,50000 \cdot t - 4,100000)) + 0,000050 \cdot \arcsin(\sin(0,50000 \cdot t - 1,900000)) - 0,000030 \cdot \arcsin(\sin(11,10000 \cdot t - 1,000000))$$

нии, рис. 2. Мы видим удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных изотерм сорбции.

Приложение

Сорбционно исследован гель оксигидрата циркония после насыщения сорбатом (нитратом иттрия), выдерживание после насыщения 24 часа. Изотермы снимали при $\text{pH} = 5,5$. На рисунках квадратными точками помечены экспериментальные точки.

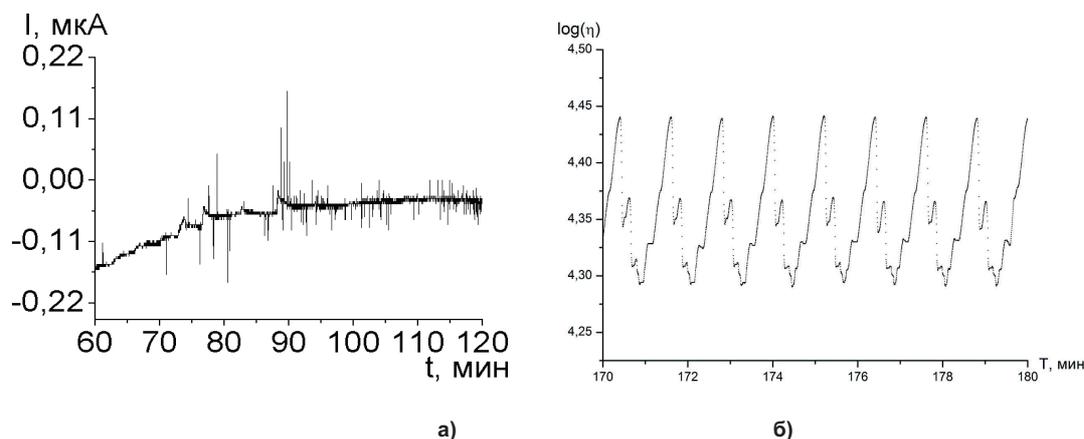


Рис. 3. а) Фрагмент экспериментальной кривой временного ряда геля оксигидрата циркония, отражающей наличие относительно больших выбросов тока во времени; б) Динамика колебательного вязкого движения геля кремниевой кислоты в зависимости от скорости сдвига, где η – динамическая вязкость (Па·с·10⁻³); T – время (мин). Образец геля синтезирован при $\text{pH} = 5,5$, $T = 298$ К, концентрация маточного раствора 0,3 моль/л, скорость сдвига – 1,437 м/с;

Сечение: Квазиравновесная концентрация сорбата, $C = 0,07$ моль/л.

6. Иные пульсационно-колебательные движения в гелевых системах

В гелевых образцах оксигидрата циркония помимо макромолекулярного конформерного движения (изменения) существует и поступательное электрофоретическое перемещение гелевых макромолекул иной природы, а также пульсационное ионное потоковое перемещение внутри или вокруг них. Представляется вполне реальным возникновение разности потенциалов на платиновых электродах удлиненной электрохимической ячейки и, следовательно, возможна экспериментальная регистрация микротоков в системе во времени, которые нами и обнаружены. Кроме того, эти динамические системы постоянно эволюционируют, вследствие развития в оксигидрате циркония процессов полимеризации – деструкции, самопроизвольной гидратации, дегидратации и т.д, в которых естественно участвуют ионно-молекулярные потоковые выплески. Поэтому следует предположить также периодическое (колебательное) изменение динамической вязкости оксигидратных систем, что и продемонстрировано нами при небольших напряжениях сдвига [18]. В оксигидратных гелевых системах колебательно-вращательные ионно-молекулярные потоки вызваны множеством относительно редких стохастических трансформаций макромолекул геля (конформерные переходы), которые, оставаясь координатно малоподвижными непрерывно «накачивают» постоянно возобновляемые (колебательные) ионно-диффузионные потоки (вследствие синхронной реструктуризации ДЭС) в геометрически вытянутом объеме геля, рис. 3.

Эти потоки формируются (выплескиваются или поглощаются) из геометрически видоизменяющейся структуры и объема ДЭС (диффузной его части), окружающих конформеры. В этом состоит смысл и своеобразие, по нашему мнению, диффузии Арнольда в гелевых системах. Эти переходы можно рассматривать как периодические толчки или возмущения гелевой системы, вследствие конформерного перехода макромолекул геля [2].

Гамильтониан такой колебательно-вращательной ионно-молекулярной коллоидно-химической системы можно записать в форме:

$$H = H_0(I) + \epsilon V((I, \theta, t)). \quad (1)$$

Здесь, I, θ – N_0 -мерные векторы. Такая система имеет $N = N_0 + 1/2$ степеней свободы, причем $1/2$ относится к переменной t (время). В общем случае часть гамильтониана $H_0(I)$ имеет сепаратрисы, поэтому возмущение ϵV , разрушая их, образует стохастические слои при любых ϵ . Дальнейшая судьба стохастических траекторий определяется тем, какова топология слабого хаоса коллоидно-химической системы в фазовом пространстве. Объединение всех стохастических слоев в фазовом пространстве может образовать единую сеть – стохастическую паутину, рис. 4б.

КАМ – теория [14], определяющая условия сохранения инвариантных торов гамильтоновских систем при действии на коллоидно-химические системы малого возмущения. В соответствии с этой теорией количество разрушенных торов невелико, поэтому определенные области, в которых лежат разрушенные торы, зажаты между инвариантными торами (см. рис. 2.)

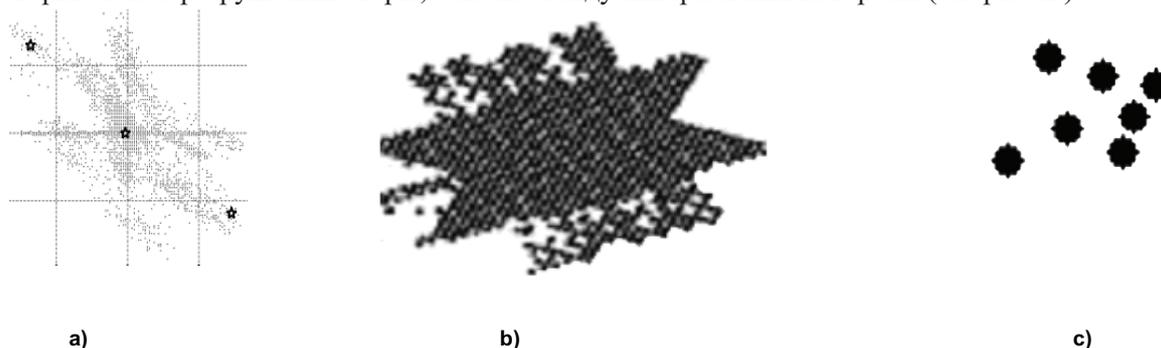


Рис. 4. а) Геометрия стохастической паутины оксигидрата циркония по токовым выплескам (сечения Пуанкаре) в фазовом пространстве, где $pH = 9,00$, $L = 0,01$ см, $T = 286$ К, время экспозиции 2 час (координаты рисунка те же, что и в [3]). б) Отображения оксигидрата циркония с подкручиванием, образование равномерной паутины. в) Геометрия единичных сечений токовых выплесков (увеличенных) в образцах оксигидратов циркония (точечных множеств при движении по тору) в конкретном сечении Пуанкаре, где токовые выплески повторяются (зарегистрированы) от 5 –15 и более раз (координаты рисунка те же, что и в [3])



Рис. 5. Бифуркация удвоения островков (аттракторов) в результате рождения эллиптических точек в гелях оксигидрата циркония (полученный по результатам токовых выплесков), а также смешанных гелей кремниевой кислоты и оксигидрата иттрия, полученный по измерению динамической вязкости

Внутри ячеек сепаратрисы имеется своя система инвариантных кривых, островков и сепаратрис. Поэтому внутри паутины наблюдаются бифуркации деления и образования ожерелий из различного числа островков меньшего размера.

Резонанс в системе возникает тогда, когда за один период колебания осциллятора $2\pi/\alpha$ происходит целое число толчков q . Отображение $\alpha_q = 2\pi/q$ всегда имеет стационарную нулевую точку. Неустойчивость проявляется в том, что эллиптическая точка $(0, 0)$ превращается в гиперболическую. Одновременно рождаются две новых эллиптических точки. Внутри островков можно видеть новые стохастические слои, образующиеся на месте сепаратрис, проходящих через седло $(0, 0)$. Это очень хорошо видно на экспериментально изучаемом коллоидно-химическом аттракторах, представленных на рис. 5. При бифуркациях удвоения возникают и отщепляются ожерелья из островков, соответствующих резонансам высоких порядков. Это дает новые интеллектуальные импульсы для практической реализации этого явления и дальнейшего исследования нанокolloидных процессов в гелевых системах.

Выводы.

Показана эмиссионно-волновая двойственность поведения периодических процессов в оксигидратах d-, f- элементов коллоидных систем.

Литература

1. Leduc Stefane. Theorie physico-chimique de la vie et generations spontanees / Leduc Stefane, – Paris, 1910 – P. 1–202.
2. Шемякин, Ф.М. Физико-химические периодические процессы / Ф.М. Шемякин, П.Ф. Михалев. – М: Изд. АН СССР, 1938. – 183 с.
3. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – СПб.: Химия, 1995. – 400 с.
4. Сухарев, Ю.И. Нелинейность гелевых оксигидратных систем / Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 468с.
5. Sucharev Yuri I. Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems / Yuri I. Sucharev // Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications. – 2007. – P. 433.
6. Сухарев, Ю.И. Коллоидно-химический вариант механизма диффузии Арнольда / Ю.И. Сухарев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2007. – Вып. 8. – № 3(75). – С. 89–94.
7. Sukharev Yuri I. Concerning the interconnections of self-organizing oxyhydrate gels and their experimental determination / Yuri I. Sukharev, T.G. Krupnova, E.P. Yudina и др. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects – 2007. – 300. – С. 281–286.
8. Sucharev, Yury Frequency-diffusion characteristics of silicic acid gels with respect to ions of rare earth elements / Yury Sucharev, Yu.V. Matveichuck and I.V. Antonenko // Chemistry Preprint Archive. – February, 2003. – Issue 2. – P. 99–109.
9. Okaya, P. / P. Okaya // Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. – 1918. – V. 9. – P. 442.
10. Sukharev, Yu.I. Circular autowave pacemakers in thin-layered zirconium oxyhydrate / Yu.I. Sukharev, B.A. Markov, I.V. Antonenko // J. Chem. Phys. Lett. – 2002. – V. 356. – P. 55–62.
11. Сухарев, Ю.И. Образование круговых автоволновых пейсмекеров в оксигидратных системах тяжелых металлов / Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков, И.В. Антоненко // Химическая физика и мезоскопия. – 2000. – Т. 2, № 1. – С. 52–62.
12. Сухарев, Ю.И. Влияние магнитного и электрического полей на структурирование гелей оксигидрата иттрия / Ю.И. Сухарев, Е.П. Юдина, Т.Г. Крупнова и др. // Изв. ЧНЦ УрО РАН, – 2003. – № 3. – С. 76–84.
13. Сухарев, Ю.И. Исследование периодических явлений организации полимерной матрицы в гелевых оксигидратных системах / Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков // Изв. ЧНЦ УрО РАН – 2001. – № 1. – С. 64.
14. Табор, М. Хаос и интегрируемость в нелинейной динамике / М. Табор. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 320 с.
15. Feigenbaum, M.J. Universal behavior in nonlinear systems / M.J. Feigenbaum // Physica. – 1978. – Т. 7D, № 16. – С. 67–78.
16. Sukharev, Y.I. Liesegang rings as the common gross property of oxyhydrate and other gel polymer systems: another look at the problem of periodicity / Y.I. Sukharev, B.A. Markov // Molecular Physics. – 2004. – V. 102, № 7. – P. 745–755.
17. Sukharev, Yu.I. Effect of discontinuous and dilatant viscosity behavior in structured oxyhydrate gel systems / Yu.I. Sukharev // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – V. 249. – Issues 1–3. – P. 135–139.
18. Сухарев, Ю.И. Аттракторы Лоренца в коллоидно-химических системах и их роль в фазовом течении оксигидратных гелей / Ю.И. Сухарев, К.И. Носов, Т.Г. Крупнова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2007. – Вып. 8 – № 3(75). – С. 95–99.
19. Марков, Б.А. Моделирование поведения гелей оксигидрата циркония в условиях самопроизвольного пульсационного электротока / Б.А. Марков, Ю.И. Сухарев, И.Ю. Лебедева. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2008. – Вып. 11 – № 22(122). – С. 92–98.

Поступила в редакцию 26 апреля 2008 г.

EMISSIVE-WAVE DUALITY OF PERIODIC PROCESSES BEHAVIOR IN THE OXYHYDRATES OF d- AND f- ELEMENTS

In this review, the author presents meaningful results of the emissive-wave behavior of the colloid-chemical systems. He analyzes emissive-wave duality behavior of the periodic processes taking place in the oxyhydrates of d- and f- elements. With the help of experiments, the author shows nonlinear properties of the oxyhydrate gel systems in which the complex movement system is observed both linear-moving, vibration-rotation of the large macromolecular formations (microelectrophoresis) and ionic stream-orientation movement inside or around them.

Keywords: emissive-wave behavior, colloid-chemical systems, periodic processes, oxyhydrates, d-, f-elements, linear-moving movement, vibration-rotation movement.

Sukharev Yuriy Ivanovich – Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department of Colloid and Coherent Chemistry, Dean of Faculty of Chemistry, Chelyabinsk State University.

Сухарев Юрий Иванович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Коллоидной и когерентной химии, декан Химического факультета, Челябинский государственный университет.

e-mail: yuri_sucharev@mail.ru

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ПИРОВАНАДАТА МАРГАНЦА β - $Mn_2V_2O_7$

А.Н. Чванова, Т.И. Красненко, С.А. Петрова,
Р.Г. Захаров, М.В. Ротермель, В.В. Викторов

Методом высокотемпературной рентгенографии *in situ* исследовано термическое расширение моноклинной структуры β - $Mn_2V_2O_7$ в интервале температур 100–700 °С. Показано, что расширение анизотропно и обусловлено сдвиговыми деформациями. При нагревании симметрия металл-кислородного полиэдра увеличивается, доля межполиэдрических пустот уменьшается, зигзагообразная форма марганец-кислородных колонок становится менее выраженной.

Ключевые слова: пированадат марганца, термическое расширение, коэффициент термического расширения, полиэдрическое представление кристаллической структуры, координационный полиэдр, тензор термических деформаций.

По данным [1, 2] конгруэнтно плавящийся при 1080 °С пированадат марганца $Mn_2V_2O_7$ существует в двух модификациях с температурой $\alpha \rightarrow \beta$ перехода вблизи комнатной температуры. При 20 °С α - $Mn_2V_2O_7$ кристаллизуется в триклинной сингонии, пр.гр. $P\bar{1}$ с параметрами $a = 6,868(2)$ Å, $b = 7,976(2)$ Å, $c = 10,927(2)$ Å, $\alpha = 87,81(1)^\circ$, $\beta = 72,14(1)^\circ$, $\gamma = 83,08(1)^\circ$, $V = 564,5(5)$ Å³, $Z = 4$; β - $Mn_2V_2O_7$ при 50 °С принадлежит моноклинной сингонии, пр.гр. $C2/m$ с параметрами кристаллической решетки $a = 6,7129(6)$ Å, $b = 8,7245(5)$ Å, $c = 4,9693(4)$ Å, $\beta = 103,591(8)^\circ$, $V = 282,88(4)$ Å³, $Z = 2$.

С целью выяснения роли полиэдрических составляющих структуры при термическом расширении пированадата марганца, как представителя ряда изоформульных гетеродесмических пированадатов двухвалентных металлов $M_2V_2O_7$, нами исследовано термическое расширение структуры β -модификации пированадата марганца в интервале температур от 100 до 700 °С. Структура β - $Mn_2V_2O_7$ образована двойными ванадий-кислородными тетраэдрами, которые образуют линейные диортогруппы $[V_2O_7]$, и бесконечными колонками марганец-кислородных полиэдров, соединённых рёбрами. На рис. 1 представлены проекции структуры β - $Mn_2V_2O_7$ на плоскости ab и ac . Атомы марганца имеют шестикратную координацию, а атомы ванадия координированы четырьмя ближайшими атомами кислорода.

Параметры моноклинной элементарной ячейки β - $Mn_2V_2O_7$ при различных температурах представлены на рис. 2. Следует отметить, что скорость изменения параметров элементарной ячейки с ростом температуры различна. Наименее подвержены температурным изменениям параметры b и c , причем параметр b в исследуемом температурном интервале остается практически неизменным. Наиболее интенсивно меняются угол моноклинности β и параметр a . Так, изменения вдоль оси a составляют свыше 3 %, вдоль оси c – порядка 0,2 %, изменения угла моноклинности в данном температурном интервале – около 2 %. Изменение объема элементарной

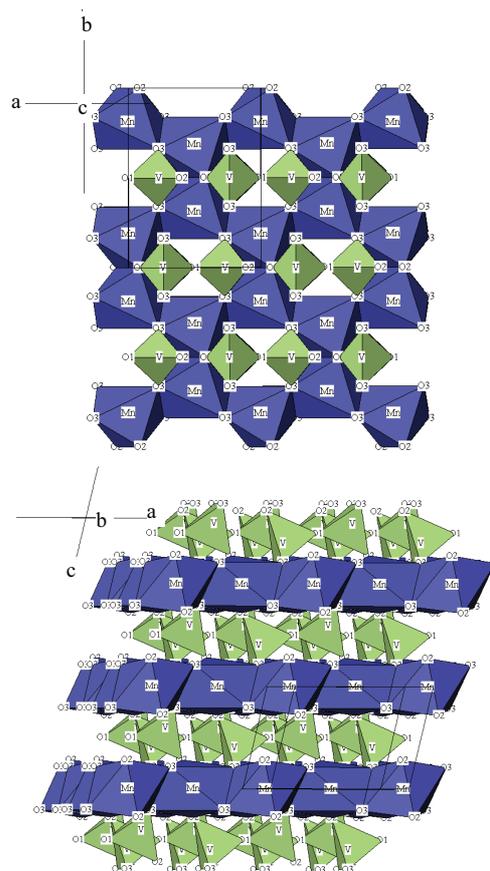


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $Mn_2V_2O_7$ на плоскости ab и ac

ячейки составляет 3,1 %, причем объёмы марганец-кислородных октаэдров и ванадий-кислородных тетраэдров с ростом температуры возрастает на 2,82 и 3,47 % соответственно.

Таким образом, можно сделать вывод, что термическое расширение кристаллической решетки $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ обусловлено трансформацией плоскости моноклинности, а объемное расширение обусловлено сдвиговыми деформациями. Температурные зависимости всех кристаллохимических параметров линейны, что приводит к отсутствию аномалий в объемном расширении $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Коэффициенты термического расширения параметров элементарной ячейки составляют: $\alpha_a = 4,74 \cdot 10^{-5}$ 1/град, $\alpha_c = 2,77 \cdot 10^{-6}$ 1/град, $\alpha_\beta = 2,20 \cdot 10^{-5}$ 1/град, $\alpha_V = 3,88 \cdot 10^{-5}$ 1/град.

Соотнесение проекции кристаллической структуры на плоскость ac и фигуры тензора термических деформаций (рис. 3) позволяет провести кристаллохимическую трактовку термической деформации структуры. Очевидно, что при нагревании должны удлиняться общие ребра марганец-кислородных полиэдров и, соответственно, увеличиваться расстояния между ванадий-кислородными бипирамидами вдоль оси a . Такие деформации ведут к повышению симметрии металл-кислородного полиэдра за счет уменьшения относительной разницы в межатомных расстояниях марганец-кислород, при этом доля межполиэдрических пустот уменьшается, а зигзагообразная форма марганец-кислородных колонок становится менее выраженной.

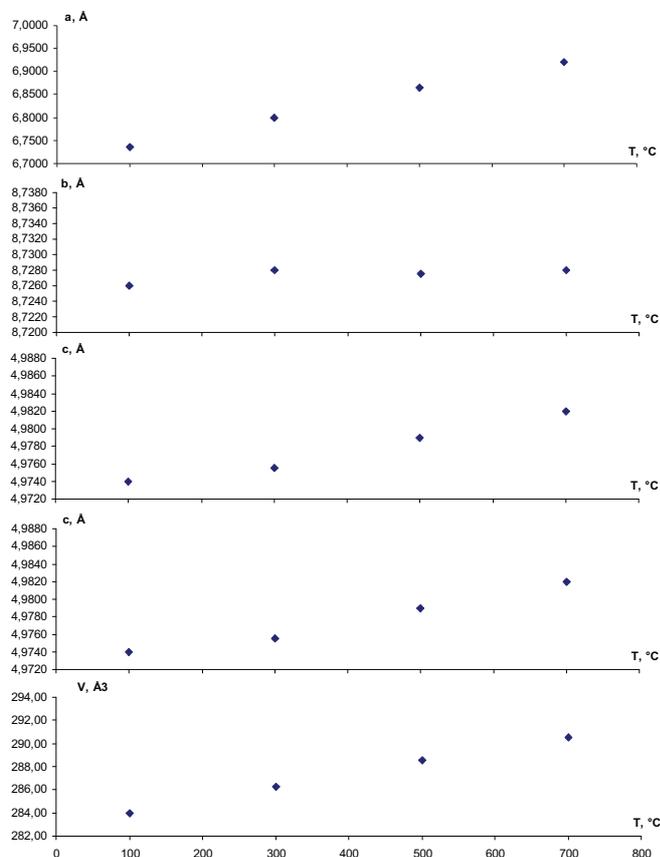


Рис. 2. Политермы параметров элементарной ячейки $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

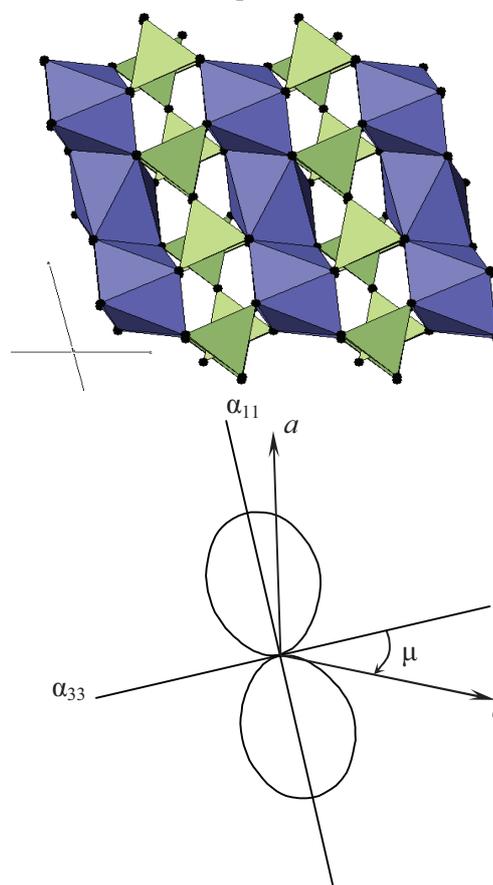


Рис. 3. Соотнесение проекции кристаллической структуры $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ на плоскость ac и фигуры тензора термических деформаций при комнатной температуре

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-03-01-063а.

Литература

1. Liao, J.-H. Synthesis, Structures, Magnetic Properties, and Phase Transition of Manganese II) Divanadate: $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ / J.-H. Liao, F. Leroux, C. Payen *et al.* // J. of Solid State Chemistry. – 1996. – V. 121. – P. 214–224.

2. Красненко, Т.И. Диаграмма состояния системы $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в субсолидусной области / Т.И. Красненко, В.Г. Добош, С.В. Светлаков и др. // Журнал неорган. химии. – 1999. – Т. 44, № 3. – С. 485–488.

Поступила в редакцию 4 июня 2008 г.

CRYSTAL-CHEMICAL DESCRIPTION OF THE THERMAL EXPANSION OF MANGANESE PYROVANADATE $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Using method of the high-temperature radiography in situ the authors researched the thermal expansion of the monoclinic structure $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ within the temperature range of 100–700 °C. They prove that the expansion is aeolotropic and caused by deformation shearing. The balance metal-oxygen polyhedron increases when heating, the interpolyhedral spaces decreases, the zig-zag form of the manganese-oxygen systems is less significant.

Keywords: manganese pyrovanadate, thermal expansion, thermal expansion coefficient, polyhedral representation of crystalline structure, coordination polyhedron, thermal deformation tensor.

Чванова Анна Николаевна – аспирант, Челябинский Государственный Педагогический Университет.

Chvanova Anna Nikolaevna – Post-Graduate Student, Chelyabinsk State Pedagogical University.
e-mail: anny_m@list.ru

Krasnenko Tatyana Illarionovna – Cand.Sc. (Chemistry), Leading Research Worker, Oxide System Laboratory, Chemistry of Solids Institute of the Ural Department of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

Красненко Татьяна Илларионовна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.

e-mail: krasnenko@ihim.uran.ru

Petrova Sofia Aleksandrovna – Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Senior Research Scientist, Institute of Metallurgy and Materials Science of the Ural Department of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

Петрова Софья Александровна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения УрО РАН, г. Екатеринбург.

e-mail: danaus@imet.uran.ru

Rotermel Maria Viktorovna – Cand.Sc. (Chemistry), Research Associate, Oxide System Laboratory, Chemistry of Solids Institute of the Ural Department of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

Ротермель Мария Викторовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.

e-mail: rotermel@ihim.uran.ru

Zakharov Robert Grigorievich – Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Senior Research Scientist, Institute of Metallurgy and Materials Science of the Ural Department of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

Захаров Роберт Григорьевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург.

e-mail: danaus@imet.uran.ru

Viktorov Valeriy Viktorovich – Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Natural Sciences and Mathematics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Викторов Валерий Викторович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой естественно-математических дисциплин, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: viktorovvv.cspu@mail.ru

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В редакцию предоставляется электронная (документ MS Word) версия работы, экспертное заключение о возможности опубликования работы в открытой печати, сведения об авторах (Ф.И.О., место работы, звание и должность для всех авторов работы), контактная информация ответственного за подготовку рукописи.

2. Структура статьи: УДК, название (не более 12–15 слов), список авторов, аннотация (не более 500 знаков), список ключевых слов, текст работы, литература (в порядке цитирования, ГОСТ 7.1–2003). После текста работы следует название, аннотация, список ключевых слов и сведения об авторах на английском языке.

3. Параметры набора. Поля: зеркальные, верхнее – 23, нижнее – 23, внутри – 22, снаружи – 25 мм. Шрифт – Times New Roman масштаб 100 %, интервал – обычный, без смещения и анимации, 11 pt. Отступ красной строки 0,7 см, интервал между абзацами 0 пт, межстрочный интервал – одинарный.

4. Формулы. Стиль математический (цифры, функции и текст – прямой шрифт, переменные – курсив), основной шрифт – Times New Roman 11 pt, показатели степени 71 % и 58 %. Выключенные формулы должны быть выровнены по центру.

5. Рисунки все черно-белые. Если рисунок создан не средствами MS Office, то желательно предоставить рисунки и в виде отдельных файлов.

6. Адрес редакции Вестника ЮУрГУ, серия «Математика, физика, химия»

Россия 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, Физический факультет, кафедра ОиТФ, ответственному редактору проф. Бескачко Валерию Петровичу.

7. Адрес электронной почты: **vestnik@physics.susu.ac.ru**

8. Полную версию правил подготовки рукописей и пример оформления можно загрузить с сайта ЮУрГУ (<http://www.susu.ac.ru>) следуя ссылкам: «научные исследования», «издательская деятельность», «Вестник ЮУрГУ», «Серии».

9. Подписной индекс Вестника ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия»: 29024, каталог «Пресса России». Периодичность выхода – 2 номера в год (апрель и октябрь).

ВЕСТНИК ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 22 (122) 2008

Серия
«МАТЕМАТИКА, ФИЗИКА, ХИМИЯ»
Выпуск 11

Издательство Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 11.09.2008. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 14,41. Уч.-изд. л. 12,68. Тираж 500 экз. Заказ 358/415.

Отпечатано в типографии Издательства ЮУрГУ. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.